

博士論文

ストロンチウムシリケート薄膜のシリコン基板上への作製と膜中電荷の起源に関する研究

指導教官 堀田育志 准教授

兵庫県立大学大学院 工学研究科  
電気物性工学専攻 博士後期課程  
構造物性研究グループ

報告者 TD15L002 谷脇 将太

2018 年 3 月

<b>第1章</b>	序論	
1-1	金属シリケート材料の薄膜電子材料としての応用	1
1-2	Sr シリケート材料について	2
1-3	薄膜電子材料としての Sr シリケート	7
1-4	本論文の構成	9
	1 章の参考文献	9
<b>第2章</b>	原理	
2-1	Si 基板洗浄	12
2-1-1	超音波洗浄	12
2-1-2	RCA 洗浄	12
2-1-3	HF エッチング（酸化膜の除去）	16
2-2	PLD（Pulsed Laser Deposition）法	18
2-2-1	PLD 法の原理	18
2-2-2	本研究室の PLD 装置の構成	18
	(a) 真空排気系	19
	(b) 真空計	20
	(c) バリアブルリークバルブ	21
	(d) ターゲット機構	22
	(e) エキシマレーザー	22
	(f) 基板加熱用レーザー	23
	(g) 反射高速電子線回折	23
2-3	真空蒸着装置	24
2-4	触診式段差計	25
2-5	X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS）	25
2-5-1	原理	25
2-5-2	ケミカルシフト	26
2-5-3	深さ方向分析	27
2-6	C(電気容量)-V(電圧)測定	27
2-7	X 線回折法（X-ray diffraction : XRD）	32
2-8	原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）	33
2-9	フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectrometer : FT-IR)	34
<b>第3章</b>	化学結合状態の分布を持つ $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の固定電荷の評価	
3-1	諸言	36
3-2	試料作製条件並びに評価条件	36
3-3	実験結果／考察	37
3-3-1	試料表面の状態の評価	37
3-3-2	$\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}$ 構造の評価	39

3-3-3	化学組成の膜厚依存性	43
3-3-4	化学結合の膜厚依存性	45
3-3-5	固定電荷の膜厚依存性	47
3-3-6	化学結合と固定電荷密度の関係	49
3-4	本章の結論	51
3	章の参考文献	51
<b>第4章</b>	<b>アニール温度変化に対する <math>\text{Sr}_2\text{SiO}_4</math> 膜の構造評価</b>	
4-1	諸言	52
4-2	試料作製条件並びに評価条件	52
4-3	実験結果／考察	53
4-3-1	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ターゲットから作製した薄膜の化学結合	53
4-3-2	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 薄膜の化学結合のアニール温度依存性	54
4-3-3	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 薄膜の結晶構造のアニール温度依存性	57
4-4	本章の結論	63
4	章の参考文献	63
<b>第5章</b>	<b><math>\text{Sr}_2\text{SiO}_4</math> 膜の固定電荷の評価と電荷起源の解明</b>	
5-1	諸言	64
5-2	試料作製条件並びに評価条件	64
5-3	実験結果／考察	64
5-3-1	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 膜の固定電荷の膜厚依存性	64
5-3-2	固定電荷起源の考察	67
5-4	本章の結論	70
5	章の参考文献	71
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	72
研究業績		74
謝辞		77

# 第1章 序論

## 1-1 金属シリケート材料の薄膜電子材料としての応用

1954年にシリコンを使った接合型トランジスタが発明され[1]、シリコンエレクトロニクスの時代が始まった。これまで様々な研究者の貢献によりシリコンデバイスを支える技術が成熟してきた。そして現在、他の半導体材料である Ge や GaAs、GaN より Si を使った半導体デバイスはより効率的にかつ大量に安く提供できるビジネスモデルができあがった[2, 3]。そして今後も、これまで築きあげてきた技術やノウハウを使って更なる発展が望まれている。しかし現在、シリコンエレクトロニクスでは、デバイス構造的な観点から更なる高性能化の限界がいられている[4]。その代表的な例としてムーアの法則の限界がある。この限界を突破するために現在のシリコンエレクトロニクスでは基本的な半導体デバイス材料の見直しの必要性が迫られている。例えば、集積回路では  $\text{SiO}_2$  よりも誘電率が高い High-k 材料の導入に至った[5]。また他の例として、太陽電池や振動発電などのエネルギーデバイスでは、変換効率向上のために既存材料よりも電荷を含んだ絶縁膜の研究が行われている[6-11]。このような背景のもとで、近年はシリコン上での利用を目的としたシリケート材料が薄膜電子材料として注目され、利用され始めている。例えば、Hf シリケートや La シリケート、Sr シリケート、Ba シリケートなどがある。それぞれの用途としては、Hf シリケートと La シリケートは  $\text{SiO}_2$  よりも高い誘電率を持つため、MOS トランジスタのゲート酸化膜として利用され、さらなるスケールアップを可能とした[12-15]。Sr シリケートや Ba シリケートは Si 基板上で結晶化する性質をもつため、格安なシリコン基板上での機能性酸化物薄膜のエピタキシャル成長を可能とした[16-18]。しかし、この様に金属シリケート材料が薄膜電子材料として使われ始めたのはまだ最近のことで、これまでの金属シリケート材料の用途としては、ガラス[19]やセメント[20]、高周波絶縁体材料[21]、白色 LED 用蛍光体[22]などであった。これらの用途で共通している点は、薄膜ではなくバルクとして使用されてきた事である。そのため、金属シリケート材料の薄膜作製手法や物性、評価などに関する情報などの基本的な学術的情報がまだまだ乏しいのが現状となっている。

金属シリケート材料は上記に挙げたとおり Si 基板上で使用されることが多くなっている。この理由は、あとで詳細に説明するが 2 点あり、1 点目が金属シリケートが  $\text{SiO}_2$  の正四面体構造を元にしており構造安定性を引き継いでいるからである[23, 24]。2 点目が、金属シリケート中の金属元素は Si よりも優先的に酸化されるため、Si 基板の酸化による界面準位の増加を防げるからである[25]。これらのことから、金属シリケート材料は Si デバイスとのマッチングが良いと考えられ、今後さらに Si デバイスで使われることが見込まれる。そのためにも、金属シリケート材料の薄膜電子材料としての利用のきっかけ作りが重要と考え、今まで調べられてこなかった薄膜物性について詳細に調べる事とした。

現在、私が注目している金属シリケート材料は、Sr シリケートである。この材料は Si 基板上で機能性酸化物薄膜のエピタキシャル成長時におけるバッファ層としての機能を

## 第1章 序論

持つ。私の研究においても、初めはその機能を利用して Si 基板上へ  $\text{SrTiO}_3$  薄膜をエピタキシャル成長させる研究を行っていた[16-18]。その中でアニール処理によって  $\text{SrO}$  層がシリケート化する事を発見し、さらに電気測定の結果から高い固定電荷密度を持つことが分かった[26]。太陽電池のパッシベーションや振動発電デバイスでは高い電荷密度を持ち、シリコンに対して安定的な新材料の探索が行われてきた[6-11]。そこで、今回私が発見した Sr シリケート電荷膜がこれらのデバイスに応用できると考え、本研究の発案に至った。これらのデバイスへの応用で重要なのは、電荷密度を上げる事が性能向上に直結するということである[27, 28]。そのため、固定電荷を非常に多く含んだ膜を作ることが重要となる。そのためにも、既存の材料よりも高密度に固定電荷を持ち、それを制御するために固定電荷の起源を理解することが必要となる。

### 1-2 Sr シリケート材料について

私が Sr シリケートを研究対象とした理由は、高い固定電荷密度を有することだけでなく、先に挙げた Si デバイスへの応用の観点も考慮したからである。Si デバイスの作製において重要となるのは界面準位の増加を防ぐことである。界面準位の増加は、薄膜・基板界面において制御不能な  $\text{SiO}_x (x < 2)$  層が生じることが原因となっている。化学量論比に基づいた  $\text{SiO}_2$  の場合では良質な絶縁膜として働く。しかし、 $\text{SiO}_x$  の様な化学量論比に基づかない Si 酸化物の場合では、Si ダングリングボンドを作り出してしまい、それがエネルギーバンド中のミッドギャップ近傍にトラップ準位（界面準位）を形成してしまう。このトラップ準位が電氣的な特性に悪影響を及ぼす。つまり、電荷密度の高い膜であっても、このような界面  $\text{SiO}_x$  層を形成する材料は、シリコンエレクトロニクス用の電子材料として扱いにくいといえる。図 1-1 にストロンチウム－シリコン－酸素の三元相図[25]を示す。

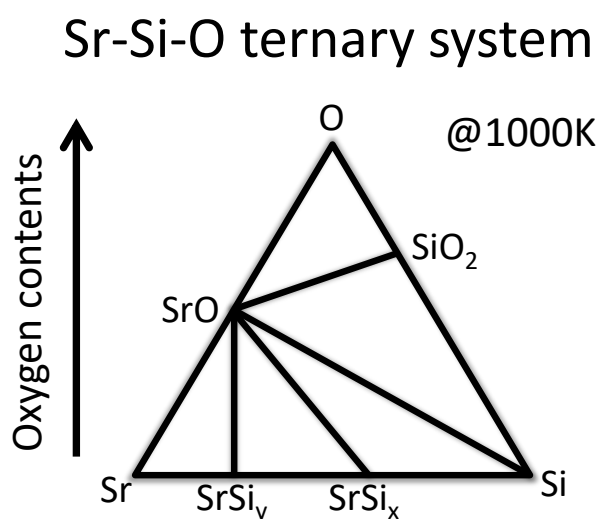


図 1-1 ストロンチウム－シリコン－酸素の三元相図

## 第1章 序論

図 1-1 中の各組成を結ぶ線は 1000K におけるストロンチウム(Sr)–シリコン(Si)–酸素(O)組成に対する反応経路を示している。例えば、Sr-Si 組成線上ではシリサイド( $\text{SrSi}_x$  or  $\text{SrSi}_y$ )の形成が起こるが、O 組成の増加と共にギブスの自由エネルギーを計算によると、反応は  $\text{SrSi}_x$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SiO}_2$  の順に進む。このような反応経路をとる材料は、金属酸化物優勢な系と呼ばれる。アルカリ土類金属に属する元素は、すべてこの金属酸化物優勢な系を取る。この系に属する元素ならば、酸化膜形成に必要なアニール処理において、条件を考慮することで金属酸化物のみの酸化が可能と言える。ここで相図から Sr シリケイトは、Sr シリケイトと  $\text{SiO}_2$  の間に存在することになる。そのため、Sr シリケイトのアニール時においても界面  $\text{SiO}_x$  層を抑制することができ、Si 基板上に安定して存在することができることから、界面準位の低減が可能となる。

さらに、Sr シリケイトを選択した理由にはもう一つある。それは Sr という元素が安定して供給でき、有毒性がないことである。これからの社会において、長期間原料を採掘する事ができ、安定供給できる事が重要となり、持続可能な社会をつくり上げていく事に重点が置かれている。そのなかで、Sr のクラーク数は 0.02% であり、配線などに使われている Cu は 0.01%、リチウムイオン電池に使われている Li は 0.006%、金は 0.0000005%[29] しかなく、これらの材料と比べても Sr が地球上に多く存在する事から、資源的な制約をあまり受けることなく長期間使う事が出来る。また、毒性のある物質に関しても世界的に規制が厳しくなっており、使用自体を禁止するところや、保持・利用に申請・報告が必要となる場合がある。EU で施行されている RoHS 規制では水銀、鉛、カドミウム、六価クロム、ポリブロモビフェニル、ポリブロモジヘニルエーテルなどを電気・電子機器では使えなくなっている。さらに、日本においても強誘電体で有名なチタン酸バリウムに含まれているバリウムは、毒物及び劇物取締法や毒物及び劇物指定令により劇物に指定されている。しかし、Sr は未だ有毒性に関する報告はされていない。そのため、利用する場合の障壁も少なく、広く応用可能な元素であるといえる。

Sr シリケイトは  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  と化学式で表され、化学量論比的に  $\text{SrSiO}_3(x=1)$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4(x=2)$ 、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5(x=3)$  の 3 種類の化学組成が存在する[30]。図 1-2 に SrO-SiO<sub>2</sub> 系の状態相図を示す。

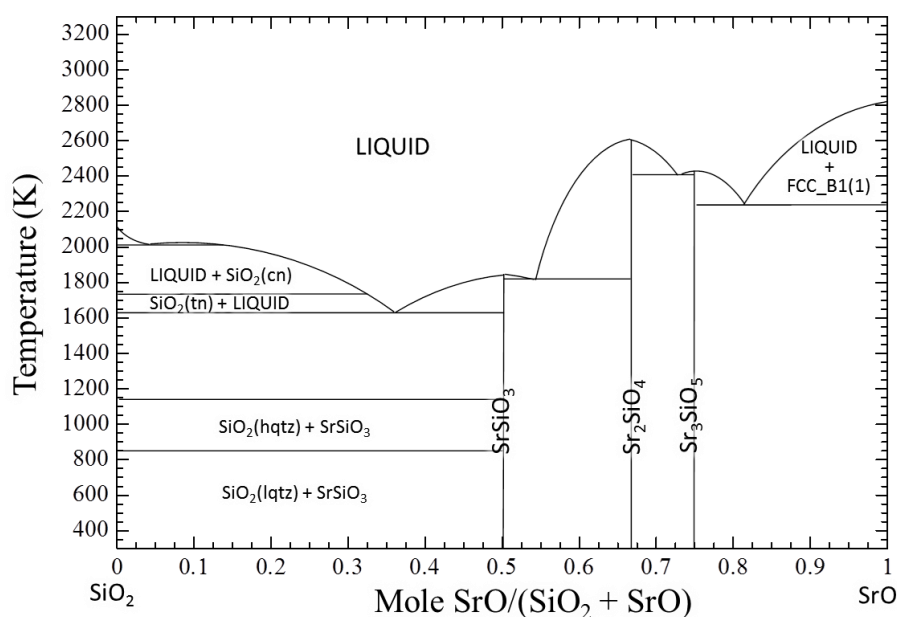


図 1-2  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  の状態相図

この状態相図から化学組成が  $\text{SrSiO}_3$  よりもさらに  $\text{SiO}_2$  側を見ると  $\text{SrSiO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の水晶が混在している状態となる。このことより、Sr シリケイトは  $\text{SrSiO}_3$  よりも Si を導入する事が不可能だと分かる。化学量論比を満たす 3 種類の Sr シリケイトの融点は、 $\text{SrSiO}_3$  が  $1580^\circ\text{C}$ 、次いで  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  が  $2170^\circ\text{C}$ 、そして最も高いのが  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の  $2325^\circ\text{C}$  である。融点はパルスレーザー堆積(PLD)法での成膜では非常に重要なパラメータであり、 $1500^\circ\text{C}$  程度の融点でドロップレットが多く飛んでしまう[31]。そのため、 $\text{SrSiO}_3$  は PLD 法での成膜は好ましくないといえる。

$\text{SrCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  粉末から Sr シリケイトの作製を試みた時のアニール時に含まれる化学物質を調べた報告例によると、所望の化学組成の Sr シリケイトの作製を試みた場合、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  を形成しやすいと報告されている[32]。 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  については、シリカセメントと同じ化学組成を取るため空気中に放置すると、簡単に水和物を作ってしまう耐水性がないことが知られている[33, 34]。これらのことから、他の組成より融点が高く、耐水性に問題がない  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  が、どの Sr シリケイトよりも安定であると考えられる。

私が研究で用いた  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  は結晶構造が 2 種類あり、温度によって変化することが知られている。1 つが単斜晶系の  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$  で、もう一つが斜方晶系の  $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$  である[35, 36]。それぞれの結晶情報を表にまとめたものを表 1-1 に示す。

表 1-1 各  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の結晶パラメータ

		$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	$\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$
結晶系		単斜晶	斜方晶
格子定数	a (Å)	5.663	5.682
	b (Å)	7.084	7.090
	c (Å)	9.767	9.773
角度	$\alpha$ (°)	90	90
	$\beta$ (°)	92.67	90
	$\gamma$ (°)	90	90
空間群		$P2_1/n$	Pnma
体積 (Å <sup>3</sup> )		391.39	393.7

図 1-3 に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の XRD パターンの温度依存性を示す[37]。

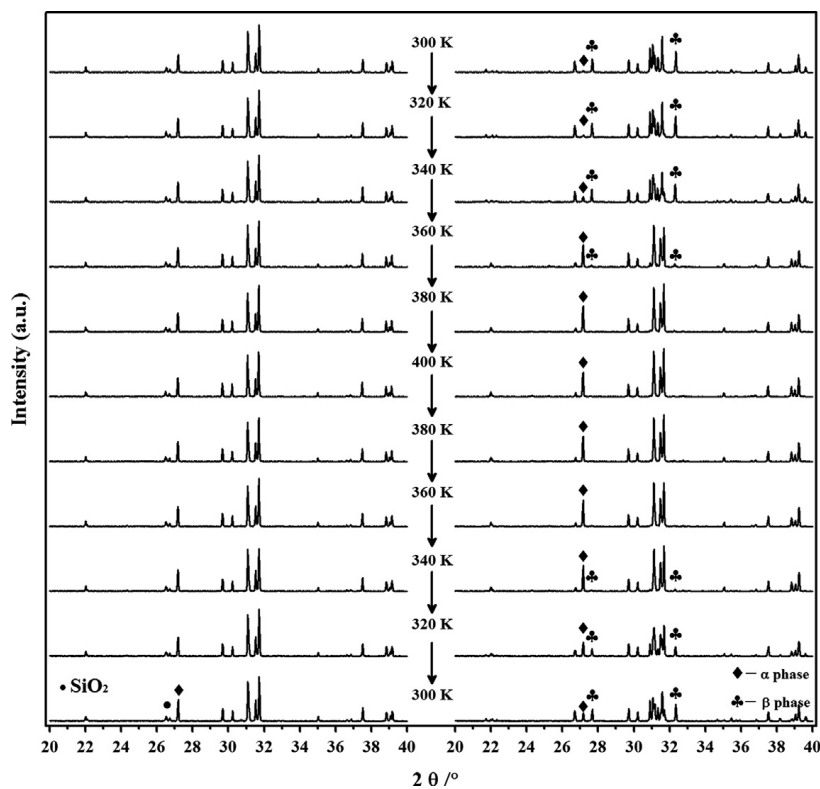


図 1-3  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の XRD ピークの温度依存性



## 第1章 序論

室温時は $\beta$ 相のピークが強く、僅かながら $\alpha'$ 相のピークが存在しており、2つの結晶系が共存している状況である。ここで温度を上昇させると $\beta$ 相のピークは減少し、 $\alpha'$ 相のピークが増加する。そして、358K(85°C)の時に $\beta$ 相は消滅し $\alpha'$ 相にすべて相転移する。そして、また温度が下がると $\beta$ 相のピークが表れ、 $\alpha'$ 相のピークが減少する。しかし、これはバルクでの出来事であり、薄膜に関してどのような結果が得られるか分からない。ここで図1-4(a), (b)に双方の結晶構造を示す。

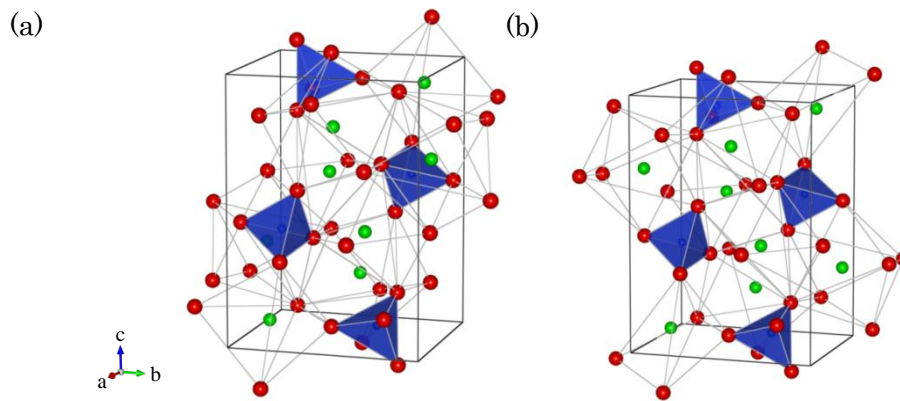


図1-4  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の結晶構造 (a) $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 、(b) $\alpha'$ - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$

双方ともに結晶は $\text{SiO}_2$ の正四面体構造を基本としている。 $\text{SiO}_2$ は、SiとOの共有結合を繰り返し、OがSiを架橋した状態を作り出している。この構造の模式図を図1-5(a)に示す[38]。

一方で $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ では、Oの結合相手がSiの場合とSrの場合の2種類が存在し、それぞれで結合の状態が異なる。Siの場合は、共有結合を繰り返して架橋状態が継続する( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ )。しかし、Srの場合はOイオンとSrイオンのイオン結合で結合しており、そこで結合が終了しOは非架橋酸素(non-bridging oxygen : NBO)となる( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Sr}$ )。Siは4つの結合手を持っているため、Siに対する非架橋酸素の数(NBO/Si)は5つの状態(NBO/Si=0, 1, 2, 3, 4)を持つ。非架橋酸素状態の模式図を図1-5(b)~(e)に示す。このような結合を持つことから、私はSrシリケートが共有結合性とイオン結合性の両方を持つ物質だと考えている。

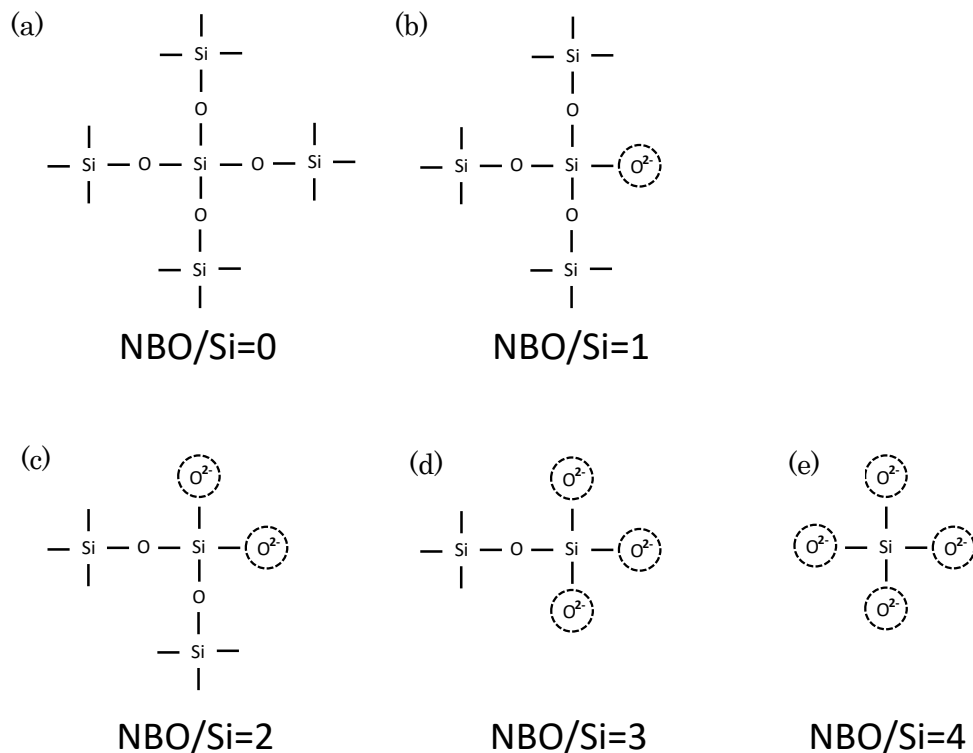


図 1-5 酸素の架橋状態の模式図

(a)NBO/Si=0, (b) NBO/Si=1, (c) NBO/Si=2, (d) NBO/Si=3, (e) NBO/Si=4

### 1-3 薄膜電子材料としての Sr シリケート

Sr シリケートは先に述べた通り、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  に Eu をドーピングし白色 LED 用の蛍光体として広く用いられている[39-42]。さらには、1935 年には屈折率 ( $\text{SrSiO}_3$  : 1.59、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  : 1.73) が調べられており、古くから研究されてきた物質でもある[43]。しかし、その研究目的を薄膜材料としたものは私が調べてきた中ではなかった。そこで、私の研究では Sr シリケートの薄膜物性と膜中固定電荷について調査してきた。

薄膜物性に関しては構造評価を中心に行ってきた。本研究では  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜を PLD 法を使って、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  組成のターゲット材料から作製してきた。そして得られたサンプルのアニール処理を行い、その試料について詳細に薄膜物性を評価した。

ここで、本研究で PLD 法を用いた理由を紹介する。その理由は 2 点ある。1 つ目がターゲット組成と同じ組成比の薄膜を容易に作製する事が出来る所である。蒸着法などでは各元素の蒸気圧の違いで、基板到達の段階で組成ずれが発生してしまう。スパッタ法でもターゲット材料の中でスパッタされやすい元素とされにくい元素があり、蒸着法と同様の事が起きる。しかし PLD 法ではパルスレーザーによる瞬間的に起こる爆発的な乖離によって組成ずれの少ない薄膜を作製する事が出来る。今回使用する  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  は 3 元素を含むターゲットであるため組成ずれが起きやすい。そのため、PLD を使う事が最適だと考えた。2

## 第1章 序論

つ目がレーザーパルス数を制御することでナノメートルオーダーの膜厚制御が容易にできる所である。今回の実験では、膜厚依存性を使って評価する実験が多くあり、膜厚制御が重要であると考えた為である。

膜中の固定電荷に関しては、固定電荷の起源解明と既存の材料よりも高密度な電荷膜材料を得るための条件について調査してきた。電荷膜材料としての利用を考えた時に最も重要なのが固定電荷密度となる。この密度が高ければ高い程より性能の良い膜と言える[27]。既存の電荷膜材料の実効固定電荷密度とその膜厚についてまとめたグラフを図 1-6 に示す。

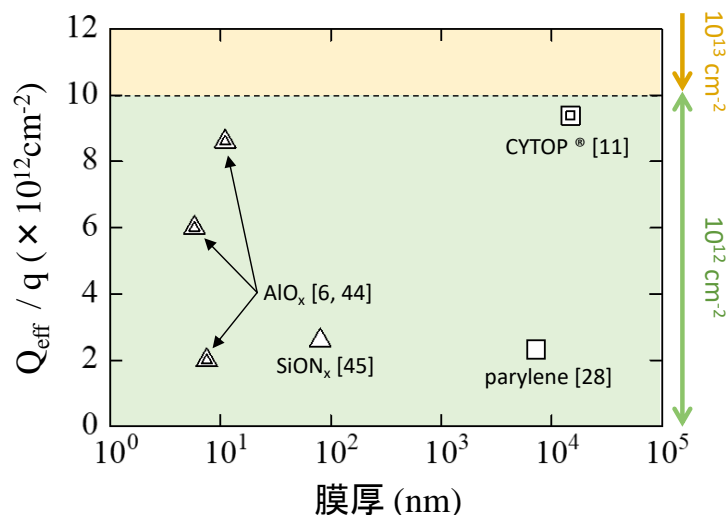


図 1-6 既存の電荷材料の膜厚と実効固定電荷密度の関係

既存の電荷膜材料では  $10^{12} \text{cm}^{-2}$  を超えるものはなく、 $10^{12} \text{cm}^{-2}$  を超える事がインパクトとなるといえる。ここで、再結合速度と界面準位密度、固定電荷密度の関係を図 1-7 に示す。

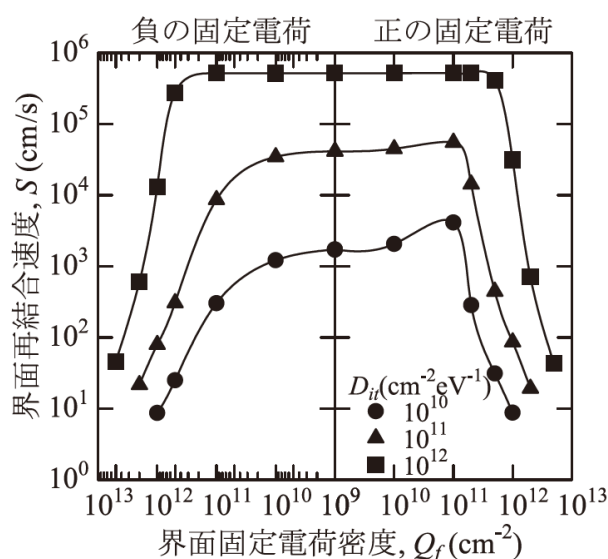


図 1-7 再結合速度と界面準位密度、固定電荷密度の関係

## 第1章 序論

図 1-7 より結晶シリコン太陽電池における電界効果パッシベーション膜の固定電荷密度と再結合速度の関係を表したグラフを見ると、 $10\text{cm}^2/\text{s}$  の再結合速度を実現するためには、界面準位が  $10^{11}\text{cm}^{-2}/\text{eV}$  の時、固定電荷は  $10^{13}\text{cm}^{-2}$  必要となる。このことから、現在の電荷密度よりもより高密度な電荷膜材料が必要であり、私は Sr シリケートを使って  $10^{13}\text{cm}^{-2}$  を目標とし研究を行った。そして、電荷を制御するためにも起源解明も重要と考え、その固定電荷の起源について提案する事も目指した。

### 1-4 本論文の構成

本論文では、まず Si 基板上に Sr シリケート薄膜の作製手法の確立を行う。そして、その構造安定性や固定電荷の量、膜の化学組成・化学結合の評価を行う。ここで得られた知見をもとにして次に、化学組成が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  のターゲットから直接 Si 基板上に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の作製を試みる。直接 Sr シリケート薄膜を Si 基板上に作製した報告例が無いため、詳細に薄膜物性について評価する。そして最後に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜中の固定電荷の起源について調査し、電荷が最大量導入できるアニール条件の探索も行う。

論文構成は、第1章から第4章までの構成で述べる。

第1章は序論で、研究背景から研究の目的、Sr シリケート研究の現状について述べる。

第2章は、研究で使用した装置の原理や固定電荷の算出方法について述べる

第3章は、SrO ターゲットから Sr シリケート薄膜の作製手法やその構造安定性について述べる。

第4章は、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから直接作製した  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の評価した結果について述べる。

第5章は、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜中に含まれた固定電荷の起源、最大固定電荷密度の条件について述べる。

そして最後に本論文の結論を述べる。

### 参考文献

- [1] J. Chelikowski, "Introduction: Silicon in all its Forms", Silicon: evolution and future of a technology (Editors: P. Siffert, E. F. Krimmel), p.1, Springer, 2004 ISBN 3540405461
- [2] トランジスタ技術 2008年4月号 p170
- [3] 経済産業省 半導体材料産業戦略 シリコンウエハー産業戦略 資料
- [4] G. D. Silk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**, 5243(2001)
- [5] Y. Zhao, M. Toyama, K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, Appl. Phys. Lett. **88**, 072904

- [6] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett. **89**, 042112 (2006)
- [7] B. Hoes, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, Appl. Phys. Lett. **91**, 112107 (2007)
- [8] J. Benick, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, Appl. Phys. Lett. **92**, 253504 (2008)
- [9] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, J. Appl. Phys. **104**, 113703 (2008)
- [10] H.-W. Lo and Y.-C. Tai, J. Microeng. **18**, 104006 (2008)
- [11] Y. Sakane, Y. Suzuki, and N. Kasagi, J. Micromech. Microeng. **18**, 104011 (2008)
- [12] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **87**, 484 (2000)
- [13] G. D. Wilk and R. M. Wallace, Appl. Phys. Lett. **74**, 2854 (1999)
- [14] H. Watanabe, N. Ikarashi, and F. Ito, Appl. Phys. Lett. **83**, 3546 (2003)
- [15] Theodosia Gougousi, M. Jason Kelly, David B. Terry, and Gregory N. Parsons, J. Appl. Phys. **93**, 1691 (2003)
- [16] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Phys. Rev. Lett. **81**, 3014 (1998)
- [17] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, Science **293**, 468 (2001)
- [18] A. Imanaka, T. Sasaki, Y. Hotta, and S. Satoh, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 051501 (2014)
- [19] Gordon S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **8**, 339 (1925)
- [20] Frederick M. Lea; C. H. Desch, The Chemistry of Cement and Concrete by Frederick M. Lea (1970)
- [21] 林 滋生, 上野 晃, 岡田 清, 大津賀 望, J. Ceram. Soc. Jap. **99**, 803 (1991)
- [22] ZhenSong, XianlinDing, ShanshanYang, FeifeiDu, LiuBian, ShanghongDuan, and Q.L.Liu, J. Lumines. **152**, 199 (2004)
- [23] 小山 正人, 東芝レビュー **58**, 70 (2003)
- [24] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **87**, 484 (2000)
- [25] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, J. Mater. Res. **11**, 2757 (1996)
- [26] S. Taniwaki, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, and Y. Hotta, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 061506 (2016)
- [27] 宮島 晋介, J. Plasma Fusion Res. **85**, 820 (2009)
- [28] His-wen Lo and Yu-Chong Tai, J. Micromech. Microeng. **18**, 104006 (2008)
- [29] 鈴木 信夫, 化学便覧 基礎編 改訂 4 版 (1993)
- [30] James M. Fields, Paul S. Dear, and Jesse J. Brown, Jr., J. Am. Ceram. Soc. **55**, 585 (1972)
- [31] T. Yoshitakea, K. Nagayama, Vacuum **74**, 515 (2004)

- [32] A. Ueno, S. Hayashi, K. Okada, N. Otsuka, J. Mater. Sci. Let. **10**, 9 (1991)
- [33] 戸田健司, 光学 **38**, 132 (2009)
- [34] M. Yamaga, Y. Masui, and S. Sakuta, Phy. Rev. B **71**, 205102 (2005)
- [35] M. Catti, G. Gazzoni, and G.Ivaldi, Acta Cryst. **C39**, 29 (1983)
- [36] M. Catti, G. Gazzoni, G.Ivaldi and G. Zanini, Acta Cryst. **B39**, 674 (1983)
- [37] Z. Song, X. Ding, S. Yang, F. Du, L. Bian, S. Duan, Q. L. Liu, J. Lumin. **152**, 199 (2014)
- [38] J. H. Park, D. J. Min, and H. S. Song, ISIJ Int. **42**, 344 (2002)
- [39] G. Blasse, P. E. Wanmaker, and J. Vrugt, Philips Res. Rep. **23**, 189 (1968)
- [40] J. S. Yoo, S.H. Kim, W. T. Yoo, G. Y. Hong, K. P. Kim, J. Rowland, and P. H. Holloway, J. Electrochem. Soc. **152**, G382 (2005)
- [41] A. Nag, T. R. N. Kutty, J. Mater. Chem. **14**, 1598 (2004)
- [42] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park, and S. Y. Choi, Appl. Phys. Lett. **82**, 683 (2003)
- [43] Landolt, H., Börnstein, R., Roth, Walther Adolf, Landolt-Börnstein : physikalisch-chemische Tabellen, P1535, P1642 (1935)
- [44] J. J. H. Gielis, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, J. Appl. Phys. **104**, 073701 (2008)
- [45] D. Gong, Y.-J. Lee, M. Ju, J. Ko, D. Yang, Y. Lee, G. Choi, S. Kim, J. Yoo, B. Choi, and J. Yi, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 08KE01 (2011)

## 第 2 章 原理

### 2-1 Si 基板洗浄

#### 2-1-1 超音波洗浄

超音波洗浄とは、超音波の振動を使って洗浄物表面についているパーティクルなどの不純物をリフトオフして洗浄物を清浄化する。超音波によるパーティクルのリフトオフの原理は、超音波を洗浄物に浴びせることで、その表面で圧力変化が生じてキャビテーション（空洞現象）から気泡が発生する。この気泡が割れる時に衝撃波が発生し洗浄物表面のパーティクルを弾き飛ばす。この衝撃波のエネルギーは発生する気泡の大きさに依存し、気泡の大きさは超音波の周波数に依存する。衝撃波のエネルギーを大きくするには周波数を低くし、気泡の大きさを大きくするとよい。しかし、周波数を高くすると溶液中に立つ定在波の節の間隔が広がるため洗浄むらが発生しやすい。また、Si ウェハを超音波洗浄する際は、衝撃波のエネルギーが大きい場合、ウェハ表面にダメージを与えてしまうこともある。そのため、Si ウェハを洗浄するときは 400kHz 程度の高い周波数で行う必要がある。本研究室では 400kHz と高い周波数を出すことのできる超音波洗浄機は市販されていないため、40kHz の超音波を出力できる超音波洗浄機を使っている。

#### 2-1-2 RCA 洗浄

RCA 洗浄とは、Si 基板上のパーティクルや金属不純物などのコンタミを除去する洗浄方法の事を言う。この洗浄方法は、1970 年代に Radio Corporation Of America 社（アメリカ・ラジオ会社）がシリコンウェハなどの洗浄のために開発された方法であり、化学的に洗浄を行う事ができる。洗浄では二つの溶液を使い、1 つ目(SC-1)は  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2=5:1:1$  の比率で作製した溶液で、パーティクルの除去を目的としている。2 つ目(SC-2)は  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2=6:1:1$  の比率で作製した溶液で、こちらは金属不純物の除去を目的としている。また、これらの溶液を使う場合には、78℃に加熱し、この温度を維持しながら、基板洗浄を行う。ここで、本実験で使用した薬品は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ （過酸化水素水）がキシダ工業[電子工業用(30%)],  $\text{NH}_3$ （アンモニア水）が林純薬工業[Hanawa Electronic Grade(28%)],  $\text{HCl}$ （塩化水素）がキシダ工業[電子工業用(35%)]を使用した。また、純水装置は、メルクミルポア製 Direct-Q UV を使用した。

次にそれぞれの洗浄メカニズムを詳しく説明する。SC-1 ではシリコンウェハ表面を過酸化水素水により酸化し、その酸化物をアルカリであるアンモニアを使いエッチングし基板上から除去する。SC-2 では、溶液の pH が 0~2 程度の酸性のため、多くの金属が溶解し、イオンとして溶液中に存在させる。そのためウェハから金属不純物を除去できる[1]。

実際の洗浄はクリーンドラフト内で行い、超純水を入れるテフロン製ビーカーを 2 つ、SC-1,SC-2 溶液を入れる加熱用の石英製ビーカーを 1 つ、赤外線放射温度計(AND 製、AD5611A)、メスシリンダー（ガラス製かトリメチルペテン(TPX)製のどちらかをを用いる。

## 第2章 原理

しかし、HCl を計る場合はガラス製が望ましい。) を用意する。以下、2 つの超純水用ビーカーを説明の便宜上  $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$  とする。また、超純水を扱うに当たって注意することを挙げておく。超純水は、物質を何でも溶かしこんでしまう。そのため、純水機からの採水後は、空気中の二酸化炭素やイオン、揮発性の有機物、さらには採水に使用した容器からもその成分が溶け出してしまう。そのため、採水直後は比抵抗が  $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  だとしても、60 分後には  $4\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  まで下がってしまい超純水とはいえなくなってしまう[2]。以上の事から、採水後は速やかに実験を行う必要がある。

それでは洗浄手順を普段の実験で作製する溶液の分量を具体例に説明していく。まず、水で満たされているビーカー全てを超純水ですすぎ洗いを行う。その後、 $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$  のそれぞれに超純水を溜め、PLD での成膜用のサイズにカットされた Si 基板（本研究では、 $\square 9\text{mm}$ ）を  $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$  の順にすすぎ、 $\text{H}_2\text{O}②$  に基板を沈めておく。その後、基板を沈めたまま  $\text{H}_2\text{O}②$  に純水装置から超純水を 10 秒程度注ぎ流水洗浄を行う。この作業で、付着しているパーティクルをある程度落とすことができる。

次に、加熱用ビーカーに SC-1 溶液を作製する。まず、メスシリンダーで純水装置から直接、超純水(20ml)を計り取り加熱用ビーカーに入れる。次に、同じメスシリンダーを使い  $\text{H}_2\text{O}_2$ (4ml)を計り取り加熱用ビーカーに注ぐ。誤っても、 $\text{H}_2\text{O}_2$  から加熱用ビーカーに注いではいけない。必ず、超純水を注ぎ入れてから薬品(この場合  $\text{H}_2\text{O}_2$ )を注ぐこと。この順序を誤ると、最悪の場合突沸が起き事故につながる可能性があるので注意する。超純水と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えた加熱用ビーカーはホットプレート(AS ONE 製、NA-1)に置き、設定温度を  $350^\circ\text{C}$  にして加熱を始める。液温を赤外線放射温度計で測定しながら、 $78^\circ\text{C}$  になる(軽く沸騰する)まで待つ。この間に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を計るのに使用したメスシリンダーを  $\text{H}_2\text{O}①$  の水を使い洗浄する。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨てる。よく共洗いをした後は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。また、洗浄後のメスシリンダーを用いてこの後注ぎ入れるアンモニア水(4ml)を計り取り準備しておく。 $78^\circ\text{C}$  付近になり軽く沸騰を始めたなら、ただちに設定温度を  $78^\circ\text{C}$  に下げる。設定温度を下げたのにも関わらず激しく沸騰してしまう場合は、ビーカーの下にアルミホイルを敷き、温度を調節する。続いて、先に計り取っておいたアンモニア水を加熱用ビーカーに注ぎ入れる。この後、 $\text{H}_2\text{O}②$  に沈めておいた基板を取り出し、それぞれの基板が重ならない様にビーカーに入れ、10 分間加熱する。この間に、アンモニア水を計り取ったメスシリンダーの洗浄を行う。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨てる。よく共洗いをした後は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。

洗浄終了の少し前に  $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$  をすすぎ、超純水で満たしておく。10 分経過後、ホットプレートからビーカーを降ろし基板を取り出して、 $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$  の順にすすぎ、 $\text{H}_2\text{O}②$  内に沈めておく。その後、基板を沈めたまま純水機から超純水を 10 秒程度注ぎ流水洗浄を行う。そして、加熱用ビーカーの SC-1 洗浄液を酸・アルカリ廃液タンクに捨て、 $\text{H}_2\text{O}①$  水を使い洗浄を行う。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨て



## 第2章 原理

る。よく共洗いをした後は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。

次に SC-2 溶液を作製する。まず、メスシリンダーで純水機から直接、超純水(24ml)を計り取り加熱用ビーカーに入れる。次に、同じメスシリンダーを使って  $\text{H}_2\text{O}_2$ (4ml)を計り取り加熱用ビーカーに入れる。この際も、事故を防ぐために、必ず超純水をビーカーに注いでから  $\text{H}_2\text{O}_2$  を注ぐ。超純水と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えた加熱用ビーカーはホットプレートに置き、設定温度を  $350^\circ\text{C}$  にして加熱を始める。液温を赤外線放射温度計で測定しながら、 $78^\circ\text{C}$  になる(軽く沸騰する)まで待つ。この間に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を計るのに使用したメスシリンダーを次に計り取る HCl との反応を防ぐために念入りに洗浄を行う。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨てる。よく共洗いをした後は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。洗浄後のメスシリンダーを用いて(しかし、HCl を計る場合はガラス製を用いる事を勧める)HCl(4ml)を計り取り準備しておく。 $78^\circ\text{C}$  付近になり軽く沸騰を始めたなら、ただちに設定温度を  $78^\circ\text{C}$  に下げる。設定温度を下げたのにも関わらず激しく沸騰してしまう場合は、ビーカーの下にアルミホイルを敷き、温度を調節する。続いて、先に計り取っておいた HCl を加熱用ビーカーに注ぎ入れる。この後、 $\text{H}_2\text{O}$ ②に沈めておいた基板を取り出し、それぞれの基板が重ならない様にビーカーに入れ、10 分間加熱する。この間に、HCl を計り取ったメスシリンダーの洗浄を行う。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨てる。それ以降は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。

洗浄終了の少し前に  $\text{H}_2\text{O}$ ①、 $\text{H}_2\text{O}$ ②をすすぎ、超純水で満たしておく。10 分経過後、ホットプレートからビーカーを降ろし基板を取り出して、 $\text{H}_2\text{O}$ ①、 $\text{H}_2\text{O}$ ②の順にすすぎ、 $\text{H}_2\text{O}$ ②内に沈めておく。その後、基板を沈めたまま純水機から超純水を 10 秒程度注ぎ流水洗浄を行う。そして、加熱用ビーカーの SC-2 洗浄液を酸・アルカリ廃液タンクに捨て、 $\text{H}_2\text{O}$ ①水を使い洗浄を行う。洗浄に用いた水の 2~3 回目までは、酸・アルカリ廃液タンクに捨てる。よく共洗いをした後は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。その後、メスシリンダー、加熱用ビーカー、 $\text{H}_2\text{O}$ ①、 $\text{H}_2\text{O}$ ②を純水で満たし、クリーンドラフト内で保管する。これで、RCA 洗浄が終了する。以下に洗浄手順を図にしたものを示す(図 2-1)。

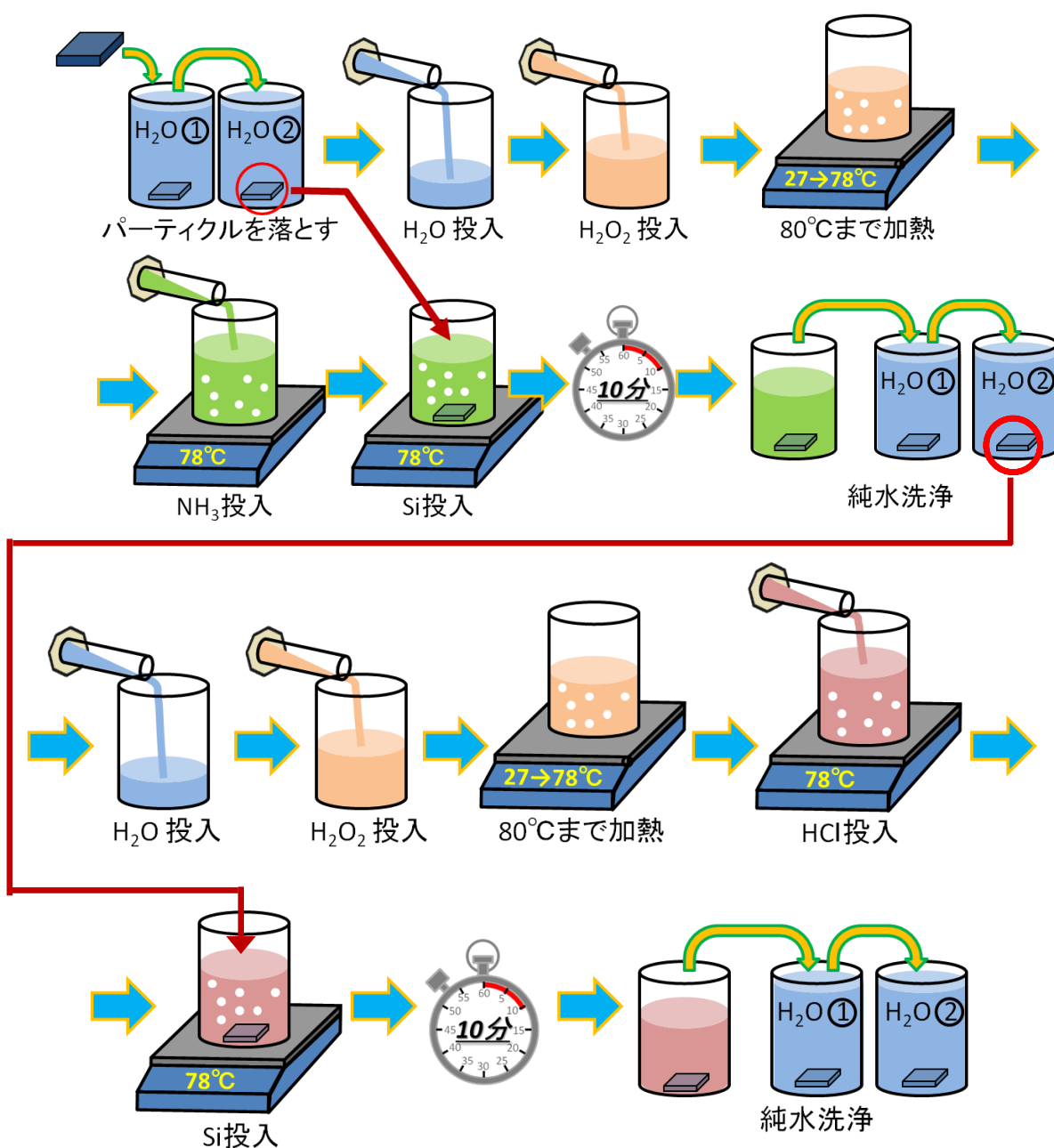


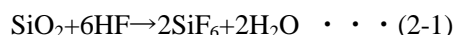
図 2-1 RCA 洗浄の手順

## 第2章 原理

### 2-1-3 HF エッチング（酸化膜の除去）

Siを大気中に放置すると表面のSi原子が大気中のO原子と結びつき酸化膜SiO<sub>2</sub>を形成してしまう。この酸化膜は自然酸化膜と呼ばれ、膜中に多くの欠陥等を含む低質な膜である。そのため、良質な界面を作製するためには、自然酸化膜を除去する必要がある。そこで本実験では、5%の希HFでエッチングを行うことでこの自然酸化膜を取り除いた。このとき、HFは森田化学[半導体用フッ化水素(50%)]を使用した。

HFによるSiO<sub>2</sub>のエッチングの化学反応式は以下の通りである。[3]



この化学反応をもう少し詳しく説明する。まず、はじめに基板上のSiO<sub>2</sub>とHFが反応するのは、Si-Oの結合である。正の電荷をもつSiに負の電荷をもつFが、負の電荷をもつOが正の電荷をもつHとクーロン力によって接近、反応して、OはH<sub>2</sub>Oとして溶解され、SiはSi-F結合を形成する。Si-Fの結合は、Fのもつ大きな電気陰性度によって強固なイオン結合になっている。そのため、Siの電荷はFの方へ引き寄せられ、基板のSiとの結合において分極を起こす。すると、Si-Fの結合はそのまま、分極を起こしたSi間でHFとの反応が起こり、最表面のSi-F結合のまま溶液中に溶解し、基板のSiはHで終端される。HとSiの電気陰性度はほぼ等しいため、HとSi間での分極が存在せず、また基板のSi-Si結合にも分極が存在しないため、HFに対して化学的に安定している。さらに、水素終端によって酸化反応に対する耐性も高くなり、20℃の空気中に6時間放置して、表面にやっと1原子層の酸素が吸着する[4]。

ここで、HFを扱う上で注意すべき点を挙げる。HFはガラスを溶かすということである。つまり、HFを扱う器具にはガラス製のものは使用できない。そのため、HFエッチングでは、全て耐HFのフッ素樹脂製器具のテフロンビーカーを用いる。

次に、エッチングの手順を普段の実験で作製する溶液の分量を具体例に説明していく。以下に、HFエッチングの手順を図にした物を示す。(図2-2)

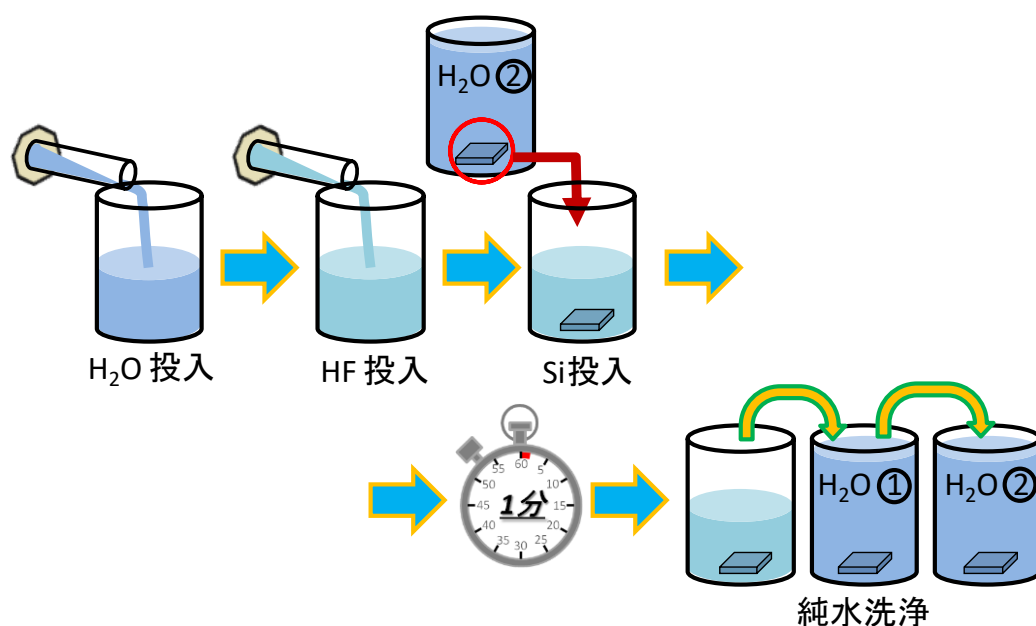


図 2-2 HF エッチングの手順

まず、テフロンビーカーを3つとTPX製のメスシリンダーを準備する。3つのビーカーの内、2つの超純水を入れるビーカーを説明の便宜上、 $\text{H}_2\text{O}①$ と $\text{H}_2\text{O}②$ とする。残る1つのフッ酸を入れるビーカーはフッ酸用ビーカーとする。次に、全てを純水機からの超純水で洗浄を行い、 $\text{H}_2\text{O}①$ と $\text{H}_2\text{O}②$ には純水を張っておく。そして、洗浄後のメスシリンダーを使い超純水(18ml)を計り取り、フッ酸用ビーカーに入れる。続いて、同じメスシリンダーを使って、HF(2ml)を計り取りフッ酸用ビーカーに入れる。この時も、RCA 洗浄の項で説明した様に、必ず超純水を入れてから、HFを入れること。

希 HF(5%)が完成したら、次に基板を浸し、基板表面に疎水性ができるまで(約1分)エッチングを行う。1分経過後、基板を $\text{H}_2\text{O}①$ 、 $\text{H}_2\text{O}②$ の順にすすぎ、 $\text{H}_2\text{O}②$ 内に沈めておく。その後、基板を沈めたまま純水機から超純水を10秒程度注ぎ流水洗浄を行う。そして、フッ酸用ビーカーに入っている希 HF をフッ酸用廃液ボトルに捨て、 $\text{H}_2\text{O}①$ 水を使い洗浄を行う。洗浄に用いた水の2~3回目までは、フッ酸用廃液ボトルに捨てる。それ以降は、クリーンドラフト内に捨てても構わない。エッチング後は、上で水素終端によって酸化しにくいと述べたが、早いに越したことはないので、再び自然酸化膜の成長が進まないうちに、速やかに次の実験工程または測定を行った。

## 第2章 原理

### 2-2 PLD(Pulsed Laser Deposition)法

#### 2-2-1 PLD法の原理

PLD法とはパルスレーザーによるアブレーション現象を利用して薄膜を作製する物理気相成長を行う手法である。アブレーションとは、集光によってエネルギー密度を高めたレーザーをターゲット材料の表面に照射することによって、発光を伴った爆発的な剥離現象が起こり、原子・分子状に分解されることである。ターゲット材料に対向した位置に基板を配置し、アブレーションすることで、原子・分子状に成った粒子が対向する基板に向かって直線的に飛んでいき、基板に到達したところで、堆積・再結晶化のプロセスを経て基板表面に薄膜を形成し成膜することができる。

#### 2-2-2 本研究室のPLD装置の構成

本研究室のPLD装置の構成図を図2-3に示す。

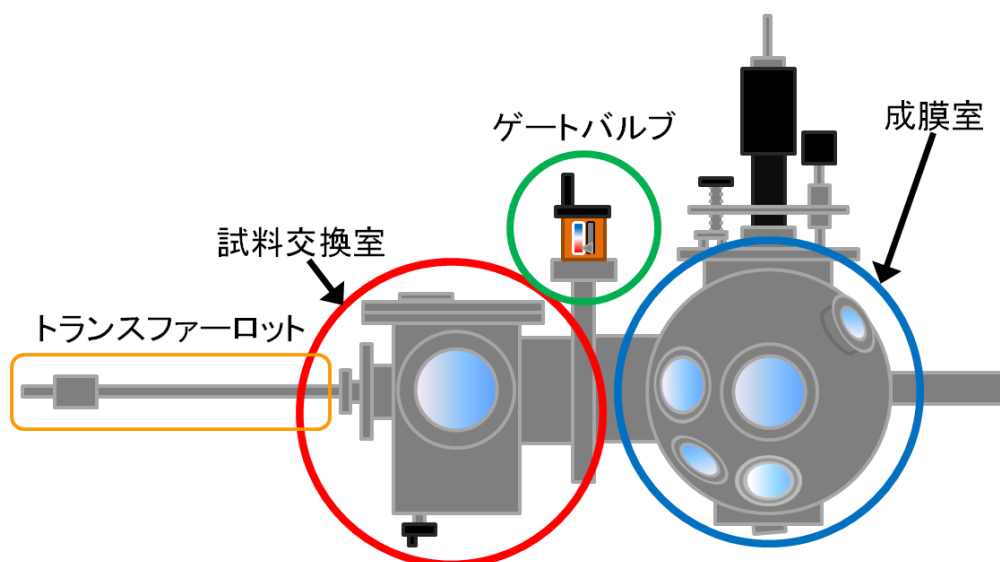


図2-3 本研究室のPLD装置の構成図

本研究室ではパスカル社製のMC-LMBEを用いた。装置は大きく分けて試料交換室(ロードロック)と成膜室(メインチャンバー)の2つの構成されており、各チャンバーはゲートバルブを介して接続されている。また、各チャンバーにはそれぞれターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)からなる真空排気系が取り付けられており、個別に真空排気ができるようになっている。この様なシステムにより、試料交換を成膜室とは別室で行えるため、成膜室を大気解放する必要がなく、成膜室のコンタミを抑える事ができる。また、試料交換室には試料を3セットすることができる、試料交換ごとの大気解放、真空引きを減らすことができる。これによって実験の効率が向上する。また、試料交換室と成膜室との移動はトランスファーロッドを用いる。トランスファーロッドとは、非磁性体の金属隔壁(パイプ)を通して、大気側の永久磁石の付いた操作部で真空中の永久磁石つきの内部シャフト

## 第2章 原理

を移動させる事ができる物の事を言う。トランスファーロッドの断面図を図 2-4 に示す。

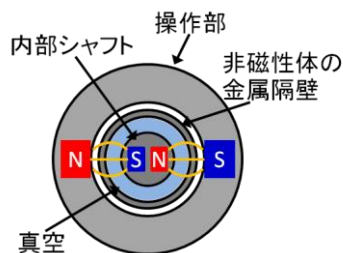


図 2-4 トランスファーロッドの断面図

次に成膜室の構成図を図 2-5 に示す。

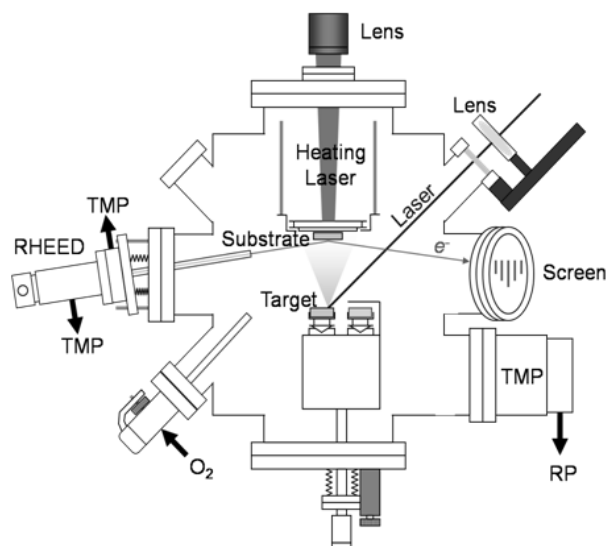


図 2-5 成膜室の構成図

成膜室は、(a)ターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)からなる真空排気系、(b)チャンバー内の真空度を計測する真空計、(c)チャンバー内に酸素などの雰囲気ガスを導入するバリアブルリークバルブ、(d)ターゲットの出し入れを行う、ターゲット機構、(e)ターゲットをアブレーションするためのエキシマレーザー、(f)基板温度の制御を行うレーザーダイオード、(g)基板表面を in-situ で観察できる反射高速電子線回折装置の 7 要素で構成されている。以下、にそれぞれの要素について述べる。

### (a) 真空排気系

本研究室の真空排気系はターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : TMP)とロータリーポンプ(Rotary Pump : RP)から構成されている。ロータリーポンプの動作原理図を図 2-6 に示す。

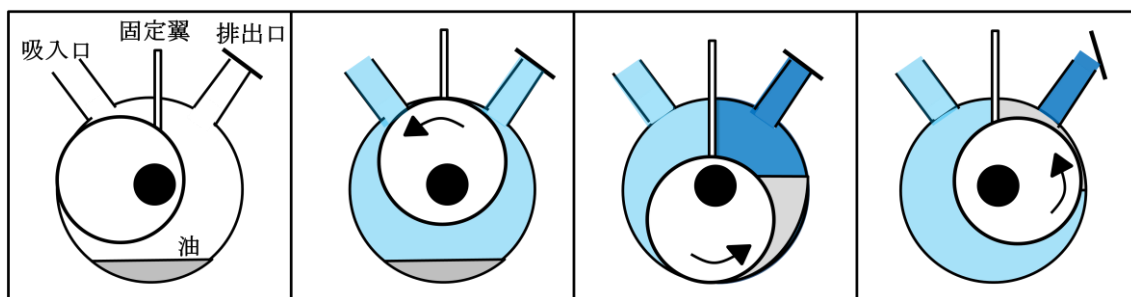


図 2-6 ロータリーポンプの原理図

ロータリーポンプは容積移送式ポンプで、油回転ポンプとも呼ばれ、ロータに接している固定翼がロータの回転に合わせて上下する。ロータが回転することでポンプの内部では体積変化が起き、吸入と排気が繰り返され気体をかきだすようにして真空を作り出している。油回転ポンプと云われるゆえんであるが、ポンプ内部には油が溜められており、その油はロータの冷却、潤滑、さらにはロータと回転室の隔壁との密封を高める役割を果たしている。ロータリーポンプの到達真空度は  $10^{-3}\text{Torr}$  程度の中真空領域までで大気圧から使用できるポンプの一つである。

一方でターボ分子ポンプは、運動量輸送式ポンプの一種で、円筒形の筒の中に動翼と静翼が何段にも重ねた構造になっており、動翼が高速に回転している。高速回転中の動翼に気体分子が衝突することで排気口方向に弾き飛ばされる。この弾き飛ばされた分子は動翼の次に待ち構える静翼に衝突し、その反動で次に動翼に送られる。これを何度も繰り返すことで真空を作り出している。ターボ分子ポンプの到達真空度は  $10^{-8}\text{Torr}$  程度の超高真空領域である。ターボ分子ポンプは大気圧から作動できないため、ロータリーポンプで粗引きした状態で動作させる。

### (b) 真空計

大気圧( $7.6 \times 10^{-2}\text{Torr}$ )から成膜を行う超高真空状態( $10^{-8}\text{Torr}$ )までは約 10 桁以上のもの差があるため、単一の真空計(単一の原理)では計測することができない。そこで本研究室でクリスタル・イオンゲージという低真空測定用のクリスタルゲージと超高真空測定用のイオンゲージが単一のボックスに入った真空計を利用している。

クリスタルゲージとは、水晶振動子が発信する時のインピーダンスが真空度によって変化するのを利用して真空度を測定している。水晶は圧電体なので逆圧電効果によって水晶に電圧をかけると素子自体が歪む。この効果を利用して発振回路に水晶を接続すると、規則正しい振動を始める。この規則正しい振動が、クリスタルゲージの再現性の高さを実現している。発信中の水晶振動子は残留ガスの衝突(圧力)が摩擦抵抗となるため、その共振周波数を維持するために電力を消費している。すなわち、真空度の変化は摩擦抵抗の変化となり、摩擦抵抗の変化が消費電力の変化につながる。この消費電力は、水晶振動子のイン

## 第2章 原理

ピーダンスに依存するため、クリスタルゲージは真空度を測定するために、水晶振動子のインピーダンスの測定を行い、ある既知の係数を掛ける事で、真空度として表示している。ただし、真空度が良くなると気体の分子の衝突がほとんどなくなるため、 $10^{-3}\text{Torr}$  が測定限界となってしまう。

一方でイオンゲージは高速電子によって気体分子がイオン化され、そのイオンをイオン電流として測定することで真空度を測定している。イオンゲージはフィラメント、網目状のグリッド、線状のコレクタから構成されている。構成図を図 2-7 に示す。

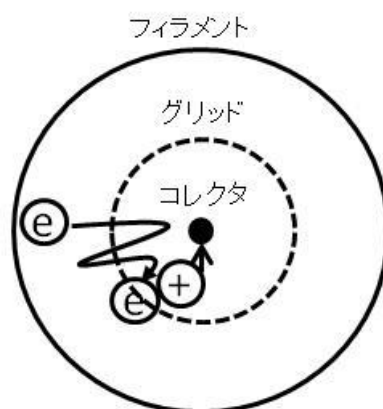


図 2-7 イオンゲージの構成図

フィラメントに電流を流し熱電子放出を利用して電子を放出させる。その電子は正に印加されたグリッドによって加速される。勢いの付いた高速の電子はグリッドが網目状のためグリッドを通り越してしまう。しかしコレクタが負に印加されているため電子は追いつかずにグリッドに引き寄せられ方向に力が働くため電子は減速を始め、またグリッドに向けて加速を始める。この往復を電子がグリッドに捕獲されるまで繰り返す。この経路の途中に気体分子が存在すれば、その分子は電子との衝突で電離しイオンとなる。このイオンがコレクタに捕獲されるとイオン電流となる。単位体積中に含まれる気体分子の数は圧力に比例するため、圧力が高いほどイオン化する分子が多くイオン電流も大きくなる。この様にしてイオン電流を測定することで真空度の計測を行っている。

### (c) バリアブルリークバルブ

チャンバー内に雰囲気ガスを導入するためのリークバルブにはニードルバルブを用いている。ニードルバルブの構造図を図 2-8 に示す。ニードル軸を回転すると、本体のネジに沿って回転しながら上下にニードル軸が動きオリフィスにニードル軸がオリフィスの開口を調整することで、ガスの流量を制御できる。



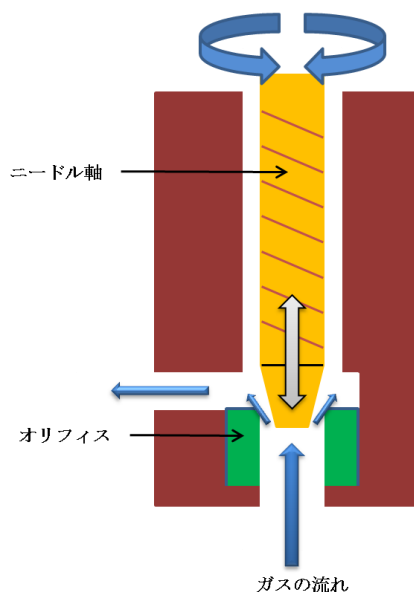


図 2-8 バリアブルリークバルブの原理図

### (d) ターゲット機構

本研究室の PLD 装置には、成膜チャンバー内にターゲットを 6 個装填可能なポケットを備えている。これらを切り替えることで、超格子の作製も行える。アブレーションするターゲットの変更には、ターゲットホルダーの公転機構を用いる。また、アブレーション中のターゲットの片削れを防ぐために、ターゲット自身の自転や横移動を行う事で均一に削れるようになっている。

### (e) エキシマレーザー

本研究ではアブレーションに KrF エキシマレーザーを使用した。エキシマレーザーの発振原理は、Kr と F<sub>2</sub> の混合ガス中で放電することで、F<sub>2</sub> が分解・励起され、Kr と結合することで不安定な KrF エキシマが形成される。エキシマが分解して基底状態に落ちるときに放出される光(波長 248 nm)によって他のエキシマで誘導放出が発生し、さらに共振器で増幅されることで高エネルギーのレーザー光が出力される。KrF エキシマ光は、波長が 248nm の紫外光であり、加熱真空蒸着が難しい高融点の酸化物材料をアブレーションすることができ、またターゲットと薄膜の組成ずれが少ないことから多元系酸化物薄膜の作製にも適している。成膜の制御は、真空外から誘電体多層膜ミラーで反射させ合成石英のビューポートを介して導入されるレーザーの ON と OFF によって行えるため出力の調整や発振周期などの制御性にも優れており、またコンタミの進入も抑えられる。本研究で使用したレーザーはコヒレント社製の COMPexPro102 を用いた。レーザーの主なスペックは波長 248nm、最大出力 400mJ、最大繰り返し周波数 20Hz、レーザーパルス幅 20nsec である。また、本研究での SrO の成膜はレーザー出力が 841.7(mJ/cm<sup>2</sup>)になるよう焦電体パワーメータでレーザ

## 第2章 原理

ーパスをモニターしながら制御した。周波数は 5Hz の設定で行った。

### (f) 基板加熱用レーザー

半導体レーザー(波長:808nm)を集光してサンプルホルダーの背面に照射することで基板を加熱する。室温から 1200℃までの範囲で加熱することができる。

### (g) 反射高速電子線回折

反射高速電子線回折(RHEED)とは、20kV 程度の電圧で加速された高速電子線を試料表面に入射し、基板表面で反射・回折した電子線を蛍光スクリーンで観察することで基板表面の成膜状態を観測する装置である。RHEED の原理図を図 2-9 に示す。

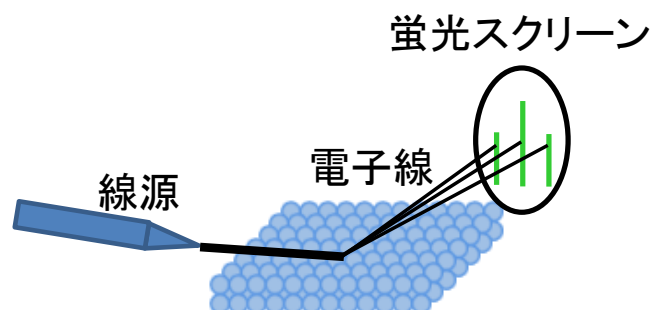


図 2-9 RHEED の原理図

この RHEED が基板表面を観測するのに適している理由は、2 つある。1 つ目は、電子線を用いるので、電子線は X 線に比べ物質を透過する力が弱く、基板内部には侵入せず基板表面にとどまる。2 つ目は、加速電圧が 20kV と高いので、ブラッグの回折式から分かる様に極々浅い角度で入射するため、電子線が基板表面までしか入射ができない。ブラッグの回折式から分かる。まず、電子線の波長を求める。光子の運動量の式を変形して  $\lambda$  を求める形に直す。但し、 $\lambda$  を電子線の波長、 $h$  をプランク定数、 $m$  を電子の有効質量、 $v$  を電子の速度、 $q$  を電荷素量、 $V$  を電子の加速電圧とする。

$$\lambda = \frac{h}{mv} \cdots (2-2)$$

ここで、電子  $q$  の運動量を示す式

$$mv = \sqrt{2mqV} \cdots (2-3)$$

を代入し、それぞれに数値を入れると

## 第2章 原理

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mqV}} = \sqrt{\frac{150}{V}} (\text{\AA}) \cdots(2-4)$$

となる。次にブラッグの回折式を回折角  $\theta$  を求める形に直し、上記の電子の波長  $\lambda$  を代入する。但し、1 次の干渉縞を考えるので  $n=1$  とする。また、 $a$  を結晶の格子定数とする。

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{1}{2a} \times \sqrt{\frac{150}{V}} \right) (\text{deg}) \cdots(2-5)$$

となる。例として、Si の格子定数  $a=5.43 \text{\AA}$ 、加速電圧  $V=20\text{kV}$  を代入し回折角を求めると、回折角は、 $0.65^\circ$  となり、電子線を極めて浅く入射すれば回折像が得られることが分かる。

次に、光のエネルギーと波長の関係式より、 $\nu$  を振動数、 $c$  を光速、 $\lambda$  を波長として、

$$E = h\nu \cdots(2-6)$$

$$c = \nu\lambda \cdots(2-7)$$

という2式を用い、加速電圧を  $20\text{kV}$  とした場合、波長は  $0.0087\text{nm}$  となり原子単位での表面形状が回折図形に影響する。以上のことより、物質への侵入深さが浅い電子線を用いる事と大きな加速電圧を用いる事で入射角が浅く設定でき波長も短いことから、RHEED は基板表面の観測に適しているといえる。

### 2-3 真空蒸着装置

本研究では、電気特性測定用の電極を抵抗加熱による真空蒸着法により作製した。真空蒸着法とは、真空チャンバー内で蒸着物質を加熱し蒸発させることで、基板に蒸着物質を堆積させる方法のことを言う。チャンバー内を真空に保つ理由は主に3つある。1つ目は、蒸着物質の酸化を防ぐことができる点である。もし、大気中で蒸着を試みたのならば、まず蒸着物質の加熱に用いているタングステンのフィラメントが燃え尽きてしまい、加熱を行うこともままならない。たとえ、金が蒸発を始めたとしても、すぐに酸化されて使用できる代物にはならない。

2つ目の理由は、蒸着物質の平均自由行程を稼ぐためである。チャンバー内の真空度があまり良くないと、蒸発して分子・原子状になった蒸着物質が基板に到達する間に、チャンバー内の残留ガスによって散乱され、基板に到達できる蒸着物質が減少してしまう。そのため、チャンバー内を高真空に保ち、平均自由行程を稼ぐ必要があるのである。

3つ目は、基板内への残留ガスの侵入量を減らすことができる点である。蒸着途中には、蒸着物質と一緒に残留ガスも基板に触れるため、蒸着物質の堆積と同時に残留ガスも封じこまれてしまい、蒸着膜の質が低下してしまう。これら 3 つの理由から、真空中で蒸着を行

## 第2章 原理

う必要が出てくるのである。

### 2-4 触診式段差計

この装置は、ダイヤモンドの針を直接試料にあて、その試料をなぞる様にして段差を調べる装置である。針の変位は差動トランスを用いて電気信号として出力している。差動トランスの図を図 2-10 に示す。

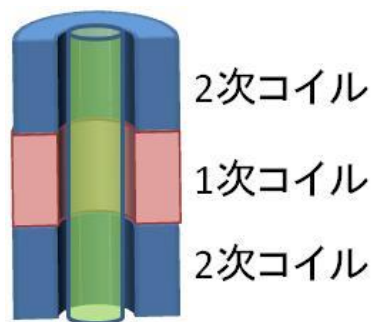


図 2-10 作動トランスの原理図

差動トランスとは、3つのコイルと可動鉄心で構成されている。1次コイルを交流で励磁すると触針と連動して動く可動鉄心により2次コイルに誘導起電力が発生し、これを差動結合して電圧差として取り出し変位を出力する。可動鉄心が上下対称の位置にあるときは、上下の2次コイルに誘起される交流電圧は、等しくなり、電圧差は0になる。もし、どちらかにずれると2次コイルの誘導起電力に差が生じ、その差に比例した交流電圧が発生する。よって、この差動トランスの誘導起電力の差を利用して触針の変位を検出、測定を行っているのが、触針式表面形状測定機である。

### 2-5 X線光電子分光法

#### 2-5-1 原理

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)装置の構成を図 2-11 に示す。装置は、X線源、試料ステージ、電場レンズ、エネルギー分析器、光電子検出器からなる。

XPS 測定では、超高真空中でステージにマウントされた試料にX線を照射し、そこから放出された光電子の運動エネルギーを検出することによって試料の原子種やその化学状態を知ることができる。この時、入射されるX線のエネルギー $h\nu$ 、脱出光電子の運動エネルギー $E_k$ 、内殻の結合エネルギー $E_B$ 、仕事関数 $\phi_s$ の関係は次の式で表される。

$$E_B = h\nu - E_k - \phi_s \cdots (2-8)$$

実際の測定では、入射X線のエネルギーを固定し、脱出光電子の運動エネルギーをエネルギー分析器で測定することで内殻電子の結合エネルギーを知ることができる。しかし、観測できる

## 第2章 原理

脱出光電子は、試料表面か数 nm が限界で試料表面の評価しかできない。本研究では、X 線源として、Al の単色化  $K\alpha$  線( $h\nu=1486.6\text{eV}$ )を用いた。有機物などの絶縁体試料の測定では、X 線照射によって試料から電子が放出されることによって正に帯電するチャージアップ現象が起きる。この現象が起きると、結合エネルギーのシフトやスペクトルピーク形状の歪みなどを引き起こすために解析を困難にする。そのため、中和銃という低速の電子線シャワーを照射する装置を用いてチャージアップを補正すること行われる。

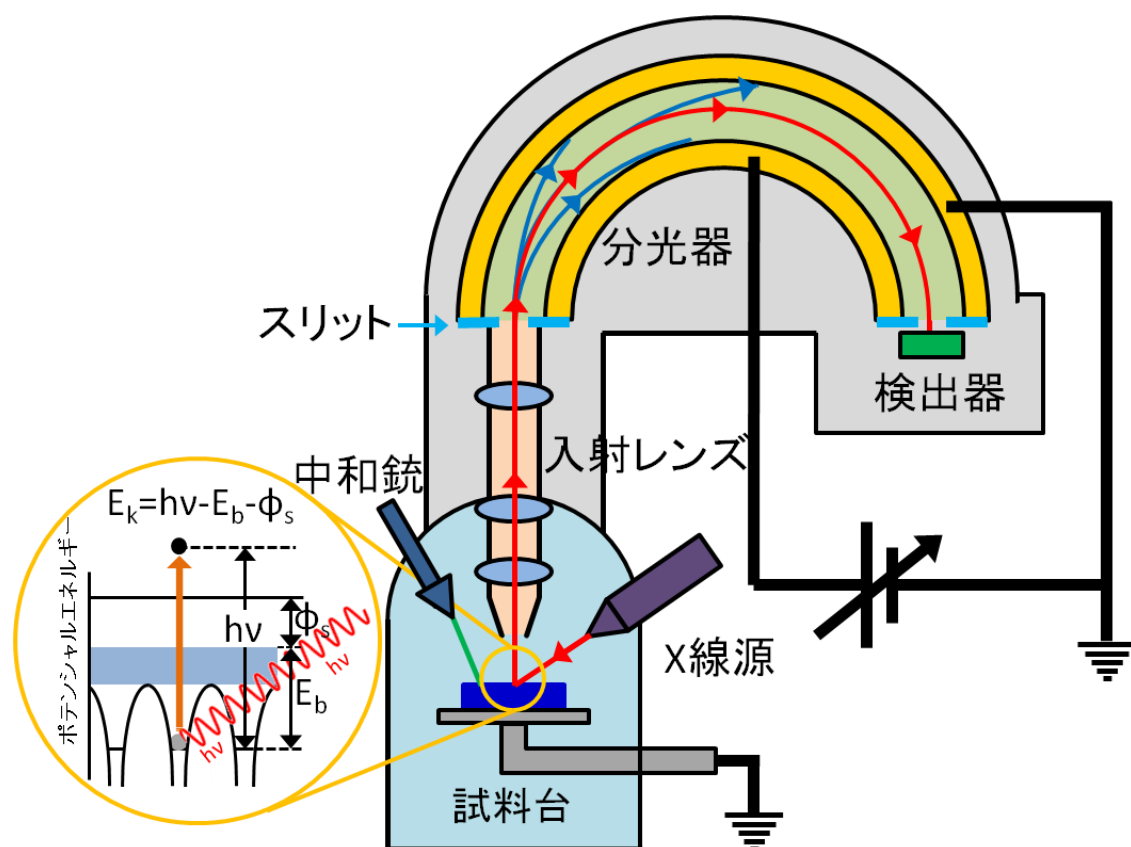


図 2-11 XPS の原理図

### 2-5-2 ケミカルシフト

ケミカルシフトとは、化学結合状態に変化によって、ある内殻軌道の電子が原子核の正電荷による引力作用、または他の全ての電子の負電荷による反発作用の変化によって、その内殻電子の結合エネルギーが変化する現象のことを言う。上記の引力作用や反発作用を以下で詳しく述べる。

もし、単体が他の単体と結合すると、その間で電子のやり取りが行われ、最外殻の電子(価電子)が単体の時と比べて不足、または過剰になる。この様になると、内殻軌道の電子は、不足状態では原子核の正電荷を強く感じ、過剰状態では弱く感じることになる。この感じ方こそが、結合エネルギーの差として現れてくる。強く感じるということは、より(正電荷を持つ)原子核に強く束縛される

## 第2章 原理

ことになる。そのため、この内殻電子を光電子として取り出すためには、より多くのエネルギーが必要になり、光電子の持つ運動エネルギーは単体の時と比べて減少してしまう。正電荷を弱く感じるということは、弱く束縛されているので、強い束縛の逆が言える。

このような内部での電子のやり取りが、結合エネルギーの差として現れるのがケミカルシフトである。本研究では、このケミカルシフトを利用して、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  が Si 基板との界面に成長しているかの確認方法として利用した。また、 $\text{SiO}_2$  の成長もこの方法を利用した。

### 2-5-3 深さ方向分析

XPS において深さ方向の測定を行う場合には、スパッタなどを用いて物理的に測定を行いたい深さにアプローチする方法がある。しかし、このような方法では、スパッタによるノッキングなどの効果によって試料組成の深さプロファイルを詳細に調べることが難しい。また、スパッタによって金属イオンの価数が変わってしまう恐れがある。そこで、本研究では PLD の利点である、原子レベルでの膜厚制御が可能な事を生かして、試料の作製段階で、目的の測定位置の光電子の脱出深さを考えた膜厚の試料を作製し測定を行った。また、測定結果の光電子のピーク強度比から膜厚を算出した。

### 2-6 C(電気容量)－V(電圧)測定

本研究で用いる  $\text{SrSiOx/p-Si}(100)$  構造の試料は、MIS(Metal Insulator Semiconductor)構造であり、この構造において C-V 測定を行った時の測定回路図を図 2-12 に示し、その等価回路を図 2-13 に示す。

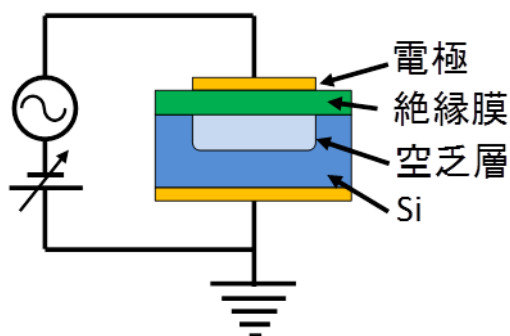


図 2-12 測定回路図

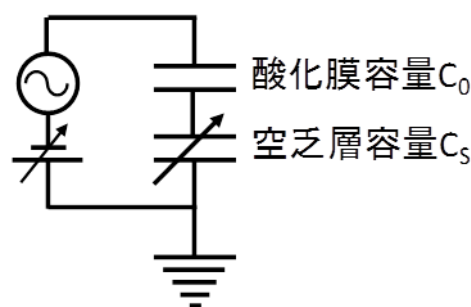


図 2-13 等価回路

ここでは、Si の理想的な MIS 構造の C-V 特性について説明する。図 2-5 を用いて測定される電気容量  $C$  は酸化膜容量  $C_0$  と p 型 Si 表面に形成される空乏層容量  $C_s$  の直列容量となるので次の式で表すことができる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_s} \quad \cdots(2-9)$$

## 第2章 原理

図 2-7 に p 型理想 MIS 構造における C-V 特性を示し、MIS 電界効果について説明する。ゲートに負の電圧を印加すると、負の電位によってゲート下の p 型 Si 表面には、多数キャリアである正電荷をもつ正孔が集まる(蓄積状態)。この状態においては、空乏層は発生しないため  $C_s=0$  となり、電気容量  $C$  は酸化膜容量  $C_0$  に等しくなる。次に、ゲートに正の電圧を印加すると、正の電界によって正孔はクーロン反発力を受けて、表面から排斥され空乏層が形成される(空乏状態)。この状態での電気容量  $C$  は、酸化膜容量  $C_0$  と空乏層の容量  $C_s$  との直列容量となる。そのため、ゲート電圧の増加に伴い空乏層幅は広がり、それに伴って空乏層容量が低下し、電気容量  $C$  は減少する。なぜ、空乏層の広がりによって空乏容量が低下するかは、コンデンサの容量の式である次の式から言える。

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} \quad (F) \quad \cdots(2-10)$$

但し、 $C$  をコンデンサの電気容量、 $\epsilon_r$  を誘電体の比誘電率、 $\epsilon_0$  を真空の誘電率、 $S$  を電極面積、 $d$  を電極間距離とする。空乏層の幅とは、コンデンサで言う極板間距離  $d$  に等しいため、空乏層幅の広がりや電極間距離  $d$  が増加した事と等しく、式の分母に於ける電極間距離  $d$  が増加するということは、容量  $C$  を減少させることにつながる。さらに高い正の電圧をゲートに印加し続け、反転閾値電圧を超えると、少数キャリアである電子がゲート下に集まり始め、反転層が形成される(反転状態)。すると、空乏層幅の増加はストップし一定となるため、容量も一定となる。この様に、ゲート電圧を変化させることによって容量が変化するため p 型 MIS 構造の理想 C-V 特性は図 2-14 に示す様な特性となる。また、それぞれの状態でのバンド図を図 2-15 に示す。

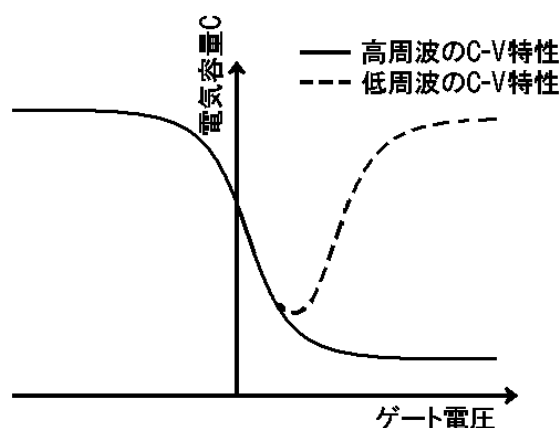


図 2-14 理想 MOS における C-V 特性

## 第2章 原理

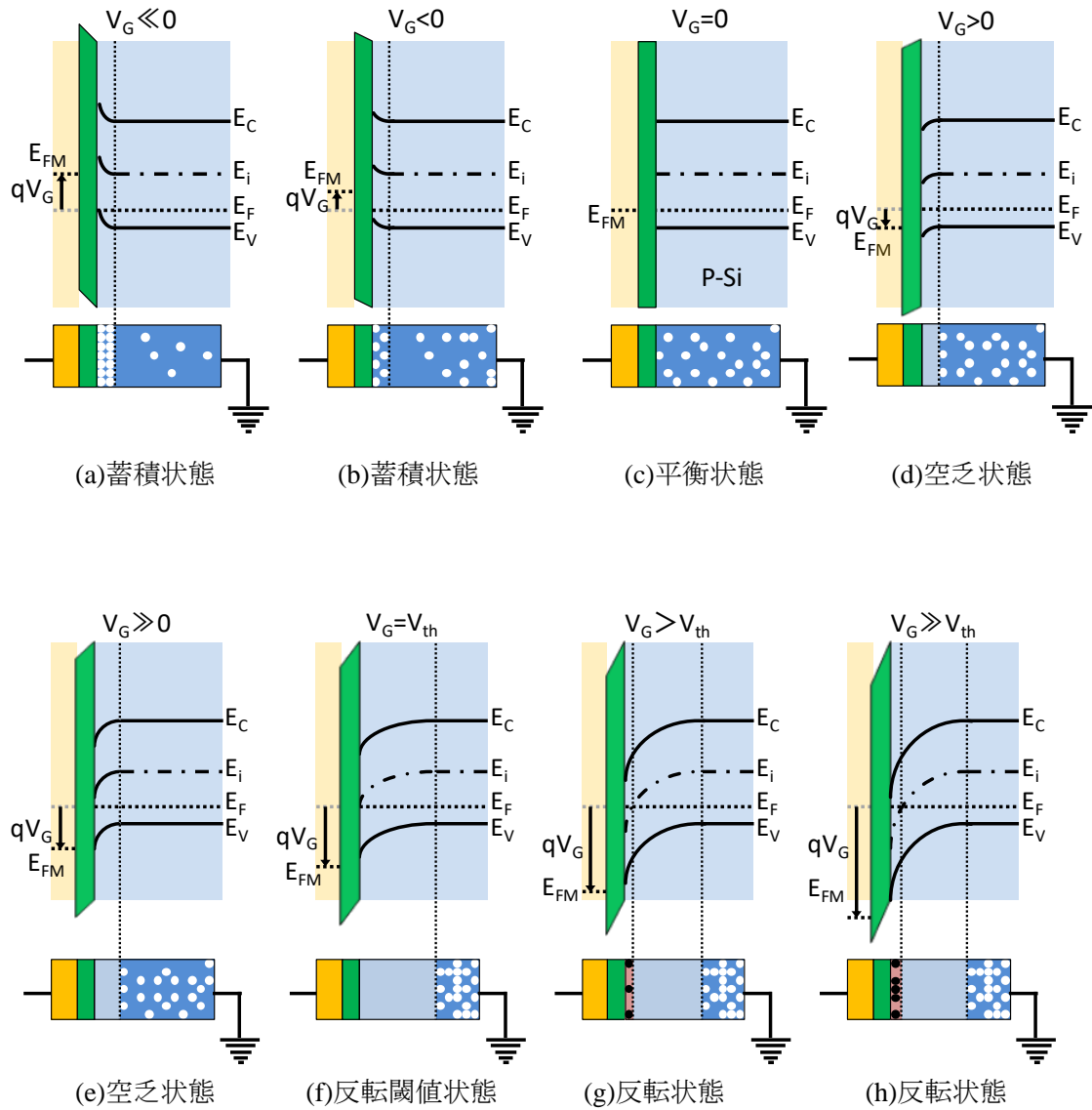


図 2-15 理想 MIS 構造における各状態のエネルギーバンド図

次に C-V 特性から  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  の膜厚  $d$  を求める。 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  の容量を  $C_0$ 、比誘電率を  $\epsilon_r$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、ゲート電極の表面積を  $S$  とすると。

$$d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{C_0} \text{ (m)} \quad \cdots (2-11)$$

と表すことができる。この式を用いることにより C-V 特性の蓄積側電気容量の値から  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  の膜厚  $d$  を求めることができる。

また、フラットバンド電圧  $V_{FB}$  を知ることで、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  内の固定電荷量を求めることができる。はじめに、空乏層の幅を求める必要がある。空乏層の幅は、ゲート電極からの電界をアクセプタイオンの電荷によって遮蔽できる距離のことをいう。その距離(空乏層)は、アクセプタイオンの濃度によ



## 第2章 原理

って、遮蔽できる電界を生み出す距離が変わってくる。この距離をアクセプタイオンの濃度を使い表したのがデバイ長  $L_D$  と言われ、次式で表される[5]。

$$L_D = \sqrt{\frac{K_B T \epsilon_{Si} \epsilon_0}{q^2 N_A}} \text{ (m)} \quad \cdots(2-12)$$

但し、 $K_B$  をボルツマン定数、 $T$  を温度、 $\epsilon_{Si}$  を Si の比誘電率、 $\epsilon_0$  を真空の誘電率、 $q$  を電荷素量、 $N_A$  をアクセプタ密度とする。

しかし、実際に実験でデバイ長を求める場合には、それぞれのパラメーターの次元に気をつける必要がある。それぞれの次元を挙げると、 $K_B$  は  $\text{eV/K}$ 、 $T$  は  $\text{K}$ 、 $\epsilon_{Si}$  は無し、 $\epsilon_0$  は  $\text{F/m}$ 、 $q$  は  $\text{FV}$ 、 $N_A$  は  $1/\text{m}^3$  である。特に  $K_B$  の単位が、 $\text{J/K}$  を用いるのではなく  $\text{eV/K}$  を用いていることに注意が必要だ。また  $q$  が  $\text{C}$  (クーロン) ではなく、 $\text{FV}$  となっているのは、1 ファラド (F) の定義である、「1 ボルト (V) の電圧を与えた時に、1 クーロン (C) の電荷を蓄えられる電気容量を 1 ファラド (F) とする」[6] からきている。この定義から次元だけで式を立てると  $\text{C}(\text{クーロン}) = \text{F}(\text{ファラド}) \times \text{V}(\text{ボルト})$  となるが、電荷  $C$  を  $Q$ 、電気容量  $F$  を  $C$ 、電圧  $V$  を  $V$  としてみると、

$$Q[C] = C[F] \times V[V] \quad \cdots(2-13)$$

となり、容量  $C$  のコンデンサにある電圧  $V$  を印加しときに蓄えられる電荷量  $Q$  を表した一般的な式となる。そこで、この式から電荷  $q$  の次元について考えると、 $\text{FV}$  となることがわかる。では実際に次元の計算を行ってみると以下ようになる。

$$L_D = \sqrt{\frac{\frac{eV}{K} \times K \times 1 \times \frac{F}{m}}{FV \times FV \times \frac{1}{m^3}}} = \sqrt{\frac{\frac{FVV}{K} \times K \times 1 \times \frac{F}{m}}{FV \times FV \times \frac{1}{m^3}}} = \sqrt{m^2} = m \quad \cdots(2-14)$$

となり、正しくデバイ長の単位であるメートル (m) が求まった。また、上記の式で  $\text{eV}$  の  $e$  を  $\text{FV}$  に変更することが可能なことから、分母の  $q$  と  $\text{eV}$  の  $e$  とで約分が行える。そのため、実際に数値を入れてデバイ長を求める時は以下の式を使うと良い。

$$L_D = \sqrt{\frac{K_B [eV] \times T [K] \times \epsilon_{Si} \times \epsilon_0 [F \cdot \text{cm}^{-1}]}{q [C] \times N_A [\text{cm}^{-3}]}} \text{ (cm)} \quad \cdots(2-15)$$

このデバイの式で空乏層の幅が分かったので、次に空乏層の容量を求める。容量は、次式より求まる。

$$C_S = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si} S}{L_D} \text{ (F)} \quad \cdots(2-16)$$

但し、 $C_S$  を空乏層容量、 $\epsilon_0$  を真空の誘電率、 $\epsilon_{Si}$  を Si の比誘電率、 $S$  を電極面積、 $L_D$  をデバイ長

## 第2章 原理

とする。

この式は、上記で述べたコンデンサの容量を求める式と同じであり、電極間距離がデバイ長に変わっただけである。次にフラットバンド容量  $C_{FB}$  を求める。フラットバンド容量  $C_{FB}$  とは、半導体側のエネルギーバンドに曲がりがなく平坦な状態での容量の事をいい酸化膜容量  $C_0$  と空乏層容量  $C_S$  の直列容量で求まる。

$$\frac{1}{C_{FB}} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_S} \quad \cdots(2-17)$$

$$C_{FB} = \frac{C_0 C_S}{C_0 + C_S} \text{ (F)} \quad \cdots(2-18)$$

そして次にフラットバンド電圧を求める。フラットバンド電圧は、フラットバンド容量と等しい容量の時の電圧であるため、実験で得られた C-V 特性のグラフから、その容量の電圧を読み取る。C-V 特性のグラフに酸化膜容量  $C_0$ 、フラットバンド容量  $C_{FB}$ 、フラットバンド電圧  $V_{FB}$  を印した図を図 2-16 とする。

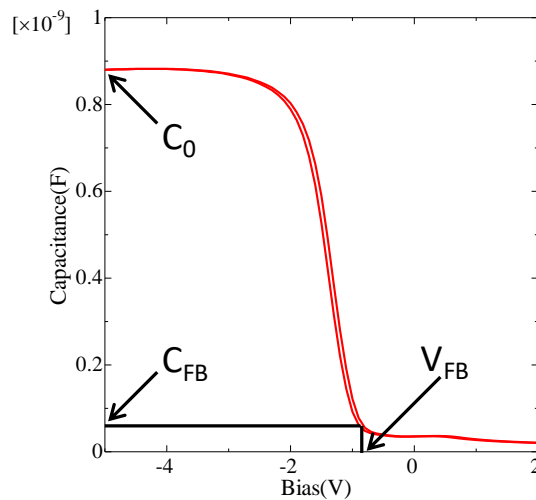


図 2-16 フラットバンド電圧の求め方

フラットバンド電圧が求まったので、最後に実効固定電荷密度を求めることができる。実効固定電荷密度は、酸化膜容量  $C_0$  にフラットバンド電圧  $V_{FB}$  を印加した時の単位面積当たりの電荷  $N_f$  を求め、さらにそこから、電荷素量を用いて実効固定電荷密度  $Q_{eff}$  を求める。これらを式に表すと次の式になる。但し、 $N_f$  を単位面積当たりの電荷、 $V_{FB}$  をフラットバンド電圧、 $C_0$  を酸化膜容量、 $S$  を電極面積、 $Q_{eff}$  を実効固定電荷密度、 $q$  を電荷素量とする。

$$N_f = \frac{V_{FB} C_0}{S} \text{ (C)} \quad \cdots(2-19)$$

$$Q_{eff} = \frac{N_f}{q} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \quad \cdots(2-20)$$

## 2-7 X線回折法 (X-ray diffraction : XRD)

X線回折(X-ray diffraction:XRD)とは、試料にX線を照射した際に、X線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果起こる回折現象を利用して試料の構造を解析する方法である。まず、X線回折の原理図を図2-17に示す。

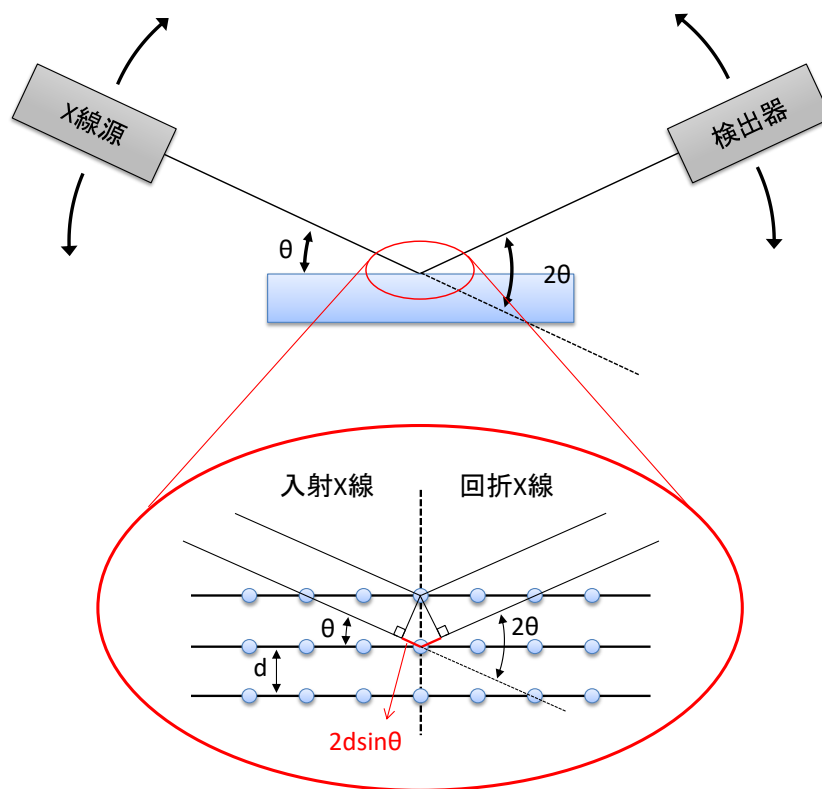


図 2-17 X線回折の原理

また、装置の構成を結晶の様に周期的な構造を持つ物質に対して、ある波長の X線を色々な角度から照射すると、物質を構成する原子により散乱された X線が、結晶構造の繰り返しによって強めあったり、打ち消しあったりする。そのため、ある角度では強い X線の反射が起こるが、別の角度では反射がほとんど起こらないという現象が起こる。X線が強め合う条件は、結晶面の間隔を  $d$ 、結晶面と X線がなす角度を  $\theta$ 、X線の波長を  $\lambda$  とすると次のように表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \cdots(2-21)$$

この関係式ブラッグの回折条件という。

実際の測定では、X線発生装置から基板に対して任意の角度  $\theta$  で X線を照射し、試料によって回折された X線の強度を検出器で読み取る。検出される X線の強度は試料に含まれる結晶の格子間隔によって特定の入射角度の位置にピークが現れる。そして、そのピーク位置か

## 第2章 原理

らブラッグの開設条件に基づいて格子間隔を求める事ができる。各結晶材料における回折点は ICDD (International Center for Diffraction Data) などデータベース化されており、それを参照することで試料に含まれる結晶を同定することができる。この測定法を  $\theta$ -2 法測定と呼び、この時のピーク強度からは面間の結晶性の良さ、ピークの半値幅からは面間の格子定数のばらつきなどを求める事ができる。また本研究では、X 線は Cu の  $K\alpha$  線 ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ) を用いて測定を行った。

### 2-8 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) とは、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) に分類され、数 Å という非常に小さい原子の凹凸まで検出できる装置である。AFM では、先端に先鋭な探針を取り付けた片持ち梁構造のカンチレバーを試料表面に接近、または接触させ、探針－試料表面間に作用する力学的相互作用である原子間力をカンチレバーのたわみとして検出することにより、試料表面の凹凸を測定している。図 2-18 に示すように駆動回路により圧電体スキャナーに電圧を印加して、XY の2次元方向に試料を走査する。この時半導体レーザーをカンチレバーの背面に照射し、その反射光を光センサー (フォトダイオード) で受け取ることでカンチレバーのたわみ量を検出する。そしてフィードバック回路により Z 方向の圧電体スキャナーの印加電圧を調整し、試料の凹凸によって変化したたわみ量を一定に保つようにフィードバックをかけ、このフィードバック回路の電圧を検出することにより試料表面の凹凸を画像化することができる。

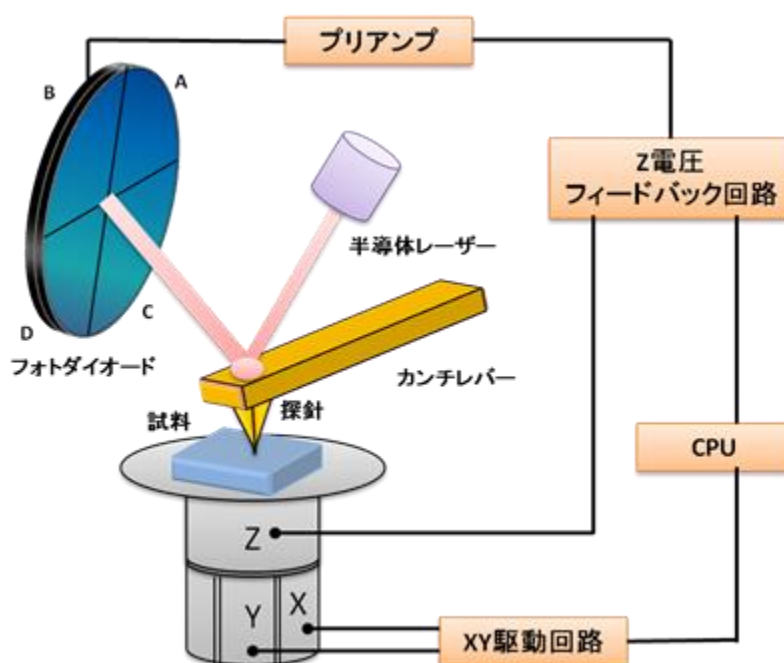


図 2-18 AFM の測定原理

## 2-9 フーリエ変換赤外分光光度計

フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer: FT-IR) とは、試料に赤外光 (infrared: IR) の干渉波を照射した際に、透過または反射した光を測定フーリエ変換した IR スペクトルから試料構造の解析を行う分析手法である。

赤外光 ( $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ ) は紫外・可視光 ( $0.2 \sim 0.78 \mu\text{m}$ ) と比べてエネルギーが小さい。そのため、赤外光は電子遷移にはエネルギーが足らず、分子の振動や回転運動などの小さなエネルギーで起こる現象に吸収される。そして、その振動や回転運動に必要なエネルギーは物質の構造によって決まっているため、試料から出てくる光の周波数成分を解析し、光源の成分と比較することで含まれている構造を特定する事が出来る。周波数成分のスペクトルを得るには、回折格子などを使って分散させて各波長成分 (周波数成分) を取り出して検出する方法と、干渉計を使用して全波長を同時に検出しコンピューターでフーリエ変換を行い周波数成分を求める方法があり、FT-IR はその名前の通り、後者の手法を利用して周波数成分のスペクトルを得ている。FT-IR の原理図を図 2-19 に示す。FT-IR の実際の測定では干渉光を作り出すために、半透鏡と固定鏡、移動鏡の 3 つの鏡を使用している。光源からの光を半透鏡に斜入射させ、反射光と透過光の 2 つの光束に分けられる。2 つの光束は移動鏡と固定鏡に反射し半透鏡に戻り、再び合成され干渉光が完成する。この干渉光は、移動鏡を動かすことで光路差が変化し移動鏡の位置により異なる周波数成分を持った干渉光を作ることができ、各位置での光の強度を測定し計算することで各周波数成分の強度に分離することができる。この計算をフーリエ変換を利用してコンピューターで高速に行っている。実際の FT-IR の測定では、この干渉光を試料に照射し透過または反射した光をフーリエ変換した結果と試料の無い状態の時のスペクトルを比較して透過スペクトルを計算する。

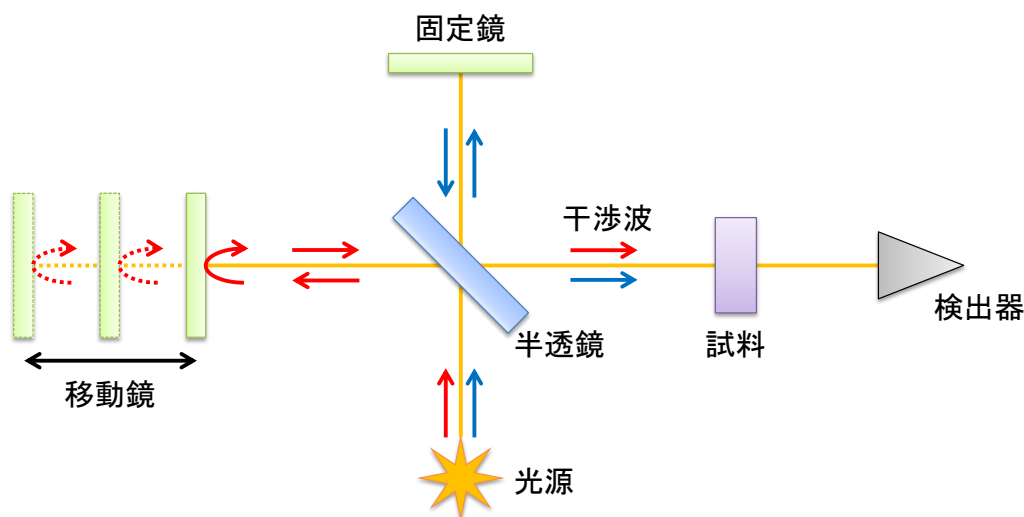


図 2-19 FT-IR の測定原理

本研究では薄膜の FT-IR 測定を行ったので、全反射測定法 (Attenuated Total Reflection: ATR) を使って行った。その原理図を図 2-20 に示す。この手法は赤外光を赤外領域で吸収をもた

## 第2章 原理

ない高屈折率媒質(プリズム)内で全反射する際に生じる、試料へわずかな光の潜り込みを利用した反射測定法である。試料をプリズムに密着させるだけで測ることができ、測定が他の手法に比べて簡単だといえる。潜り込み深さの関係式を以下に示す。本研究では、65 度入射で1回反射型の ATR 装置を使い、プリズムとしてはゲルマニウム(屈折率:4.0)を利用した。

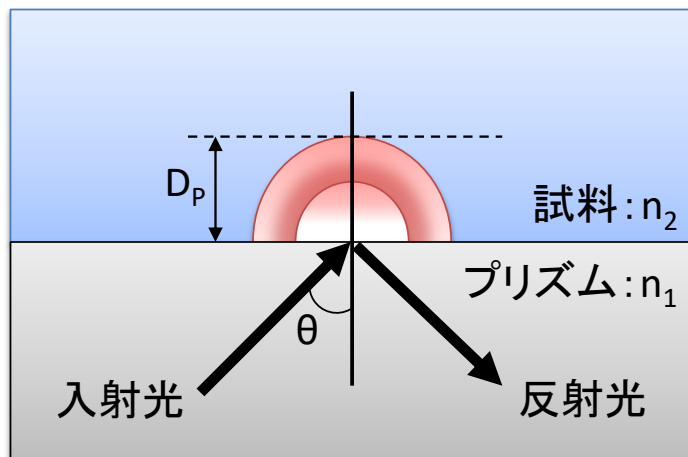


図 2-20 ATR 法の測定原理

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \cdots (2-22)$$

## 参考文献

- [1] M.Miyazaki , The Chemical Times 2006 NO.4
- [2] LabWater MAGAZINE 冬.2012,メルク株式会社メルクミルポア事業本部,pp6
- [3] 小川洋輝・堀池靖浩,初めての半導体洗浄技術,工業調査会,pp69-70(2004)
- [4] T. Takahagi, J. Vac. Soc. Jpn. **33**, 854 (1990)
- [5] 岸野正剛,半導体デバイスの物理,丸善,pp127-130(2010)
- [6] 國友正和 他,改訂版 高等学校 物理II,数研出版,pp90(2007)

## 第3章 化学結合状態の分布を持つ $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の固定電荷の評価

### 3-1 諸言

これまでの研究報告において Sr シリケート薄膜を作製した報告例は我々の調べる限りなかった。そのため、我々はまず研究を始めるに当たり Si 基板上に Sr シリケート薄膜を作製することから始める事とした。その作製手法としては、Si 基板上に SrO を成膜し、SrO/Si (100)構造の試料を作る。そのあとポストアニール処理を行い、熱拡散を利用して Si 基板から Si を SrO 膜中に導入することで Sr シリケート膜の作製を試みた。そしてシリケート化の確認方法として XPS を使った。Sr シリケートには特有の光電子スペクトルピークが存在するためそのピークの存在を確認した。この手法で Sr シリケート膜の作製手法を確立したのち、膜中の固定電荷と化学結合状態の膜厚依存性を評価した。得られた実験結果から、固定電荷を多く含む化学組成や膜中の固定電荷分布モデルについて述べる。

### 3-2 試料作製条件並びに評価条件

SrO 膜は PLD 法により成膜を行った。レーザーエネルギー密度は  $0.84 \text{ J/cm}^2$  とし、室温下において  $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  以下の真空中で成膜した。SrO 成膜に用いたターゲット材料は単結晶の SrO を使った。SrO の成膜速度は、 $0.031 \text{ nm/s}$  で行った。この値は膜厚校正用にサンプルを数個作り、触診式段差計を使って測定した膜厚と成膜時間の関係から算出した。膜厚は成膜時間を変化させる事で制御し、 $2.5 \text{ nm} \sim 75 \text{ nm}$  の間で試料を作製した。

得られた SrO/Si 構造試料のポストアニール処理は管状の電気炉内で行った。アニール温度は  $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、アニール時間 0 分～960 分、昇温スピードを  $200^\circ\text{C/min}$  とした。雰囲気は  $\text{O}_2$  (G1 グレード) フローとした。試料の加熱は、予め管状炉内をアニール温度まで加熱しておき、雰囲気を酸素に置換しておく。そして試料を載せた石英皿を素早く炉内に挿入し加熱した。その際に、アニール温度の再現性を高めるために、試料が熱電対の直上に位置するように、試料の位置を調整した。アニール終了後は、素早く石英皿を取りだし、室温で冷却を行った。

試料の評価は、XPS 測定と C-V 測定を行った。XPS 測定では大気暴露の影響を考慮して  $\text{Ar}^+$  イオンで試料表面を加速電圧  $0.5 \text{ kV}$  で 2 分間スパッタリングを行った。このスパッタによって約  $1 \text{ nm}$  程度の膜が除去されたと考えている。この根拠については実験結果に示す。スペクトルの測定は Sr3d、Si2p、O1s の 3 つの軌道について行った。C-V 測定では、金電極を試料表面と裏面に真空蒸着法を使って形成した。表面は電極面積を  $400 \mu\text{m}$  となるように金属マスクを使って行った。裏面はオーミック接触とするため蒸着直前にスクラッチを入れ、裏面全体に金がつくように行った。試料構造は  $\text{Au/Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si sub.}/\text{Au}$  である。C-V 測定時の条件はシグナル電圧は  $100 \text{ mV}$ 、測定周波数は  $1 \text{ MHz}$  とした。

### 3-3 実験結果／考察

#### 3-3-1 試料表面の状態の評価

本節では XPS 測定が表面の影響を受けやすいことから、本研究での酸素雰囲気下でのアニールによる、試料の表面効果の影響を調査した結果を述べる。

本実験では、 $\text{SrO}$  の膜厚を 50nm とした。ポストアニール条件は、アニール温度を 600°C、アニール時間を 120 分とした。スパッタ条件は、 $\text{Ar}^+$  イオンの加速電圧を 0.5kV、スパッタ面積を  $2 \times 2\text{mm}$  とした。スパッタは全部で 55 回行い、初めの 10 回は 1 分間、残りの 45 回は 2 分間行った。図 3-1(a) に縦軸に各元素のコアレベルピーク強度、横軸にスパッタ時間を表したグラフを示す。詳細に調べるために、0 分から 20 分までの領域を拡大したグラフを図 3-1(b) に示す。図 3-1(a) より、60 分で O と Sr がほぼ 0 になったため 60 分で膜全てがスパッタされたと考えられる。この結果より、スパッタレートは 0.85nm/min だと分かった。図 3-1(b) より、スパッタ開始直後から酸素が急激に減少し、Sr と Si が相対的に増加していることから試料表面は過剰な酸素が吸着している事が考えられる。この過剰酸素の効果が完全に消滅するのはスパッタ開始から約 1 分後であり、この吸着酸素の膜厚を先ほどのスパッタレートから求めると、約 1nm 程度である事が分かった。



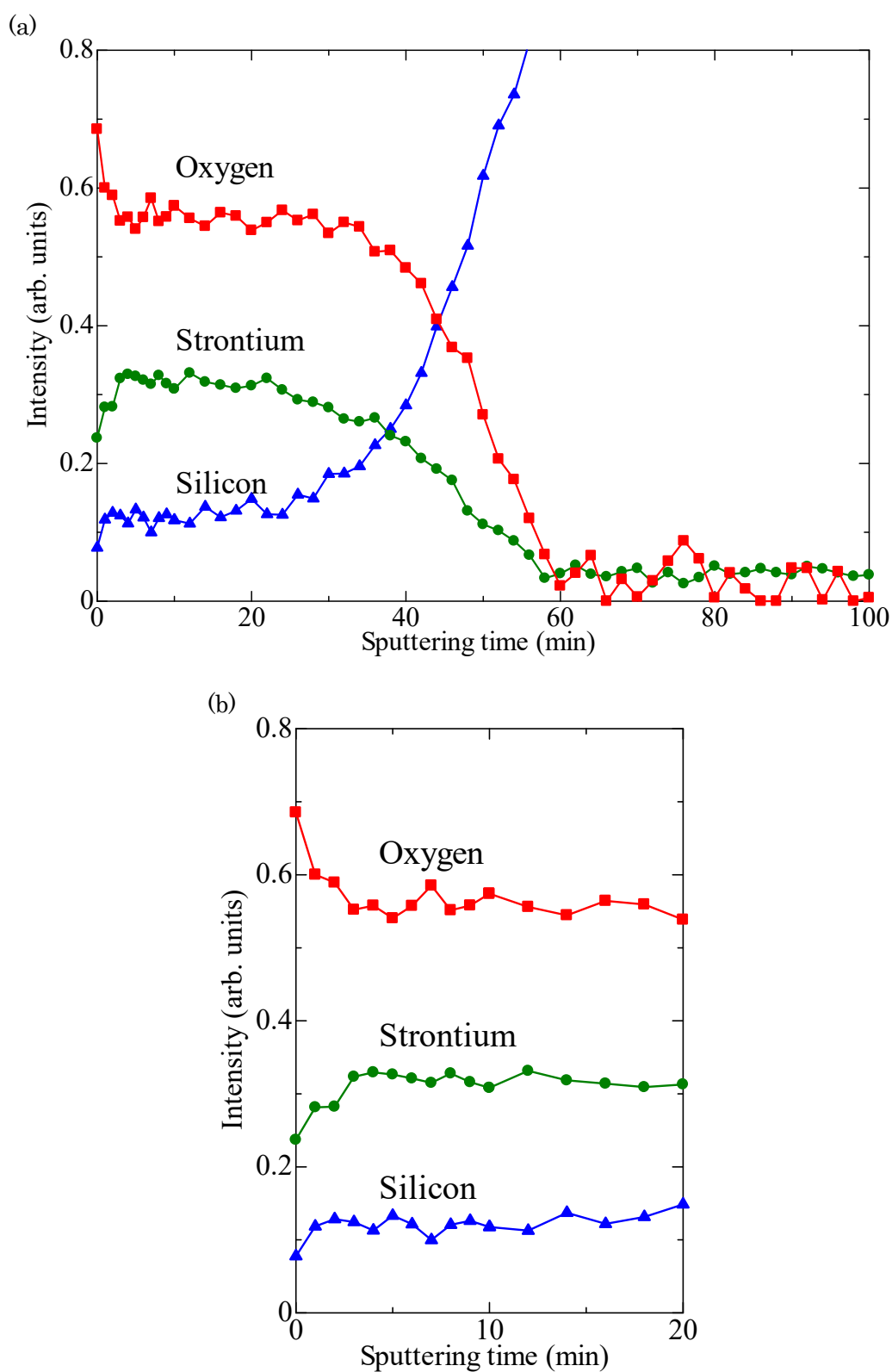


図 3-1  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}(100)$ 構造の膜中組成  
(a) 0~100 分 (b) 0~20 分

### 3-3-2 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}$ 構造の評価

本節では、 $\text{SrO}/\text{Si}(100)$ 構造の試料をアニールし、その構造を XPS を使って評価した結果について述べる。また、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}$  構造の長時間もしくは高温時における熱安定性についても XPS を使って評価した結果についても述べる。

図 3-2 に今回作製した試料と参照用として Si 基板上の  $\text{SiO}_2$  の XPS 測定で得られた Si2p コアレベルスペクトルを示す。図 3-2(a)は  $\text{SrO}(5\text{nm})/\text{Si}(100)$ を  $600^\circ\text{C}$ で 360 分アニールした試料。図 3-2(b)は  $\text{O}_2$  フロー中で Si 基板を  $600^\circ\text{C}$ で 2 時間アニールした  $\text{SiO}_2(4\text{nm})/\text{Si sub.}$ 試料。図 3-2 は Si 基板のピーク位置を基準としてプロットした。

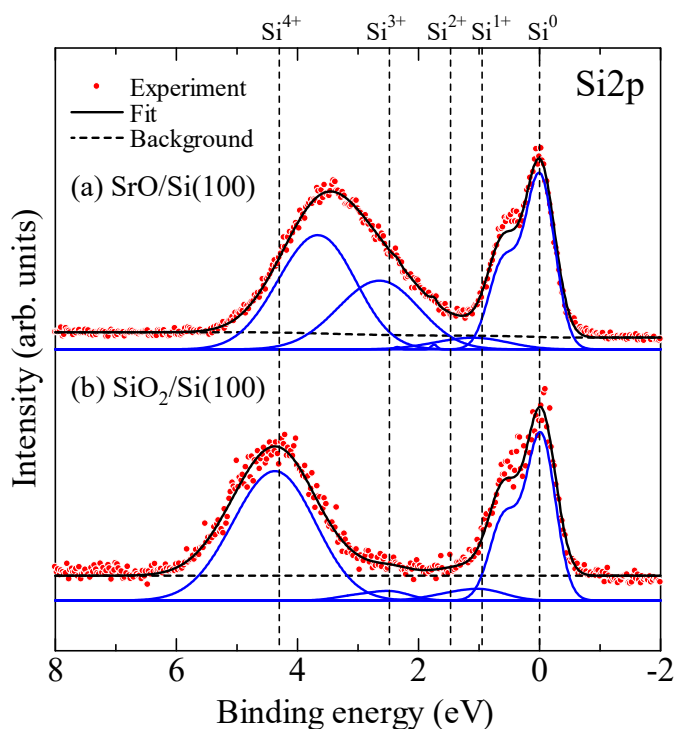


図 3-2 Si2p コアレベルスペクトル (a)  $600^\circ\text{C}$ 、360 分アニールした  $\text{SrO}(5\text{nm})/\text{Si}(100)$ 試料 (b)  $600^\circ\text{C}$ 、120 分アニールした  $\text{SiO}_2(4\text{nm})/\text{Si}(100)$

図 3-2(a)、(b)のスペクトルともに Si 基板由来の成分である二重項ピークが見られる[1]。この二重項ピークは、スピン-軌道相互作用の効果によるものであり、低結合エネルギー側に観測される強いピークは  $\text{Si}2p_{3/2}$ 、高結合エネルギー側に観測される弱いピークは  $\text{Si}2p_{1/2}$  で指標づけされる。二重項ピークの強度比  $I_{2p_{1/2}}/I_{2p_{3/2}}$  は 0.5、エネルギー距離は 0.61eV である。また、さらに高エネルギー側には、ブロードなピークが観測される。このピークは、膜中の Si 成分に由来するものと考えられる。Si は酸化数が 0 から 4 までの状態をとり、それぞれ  $\text{Si}^0$ 、 $\text{Si}^{1+}$  (化学シフト: 0.95eV)、 $\text{Si}^{2+}$  (1.75eV)、 $\text{Si}^{3+}$  (2.48eV)、 $\text{Si}^{4+}$  (3.9~4.5eV) で表される[2]。よってこの 5 つの成分によってピークフィットすることができる。図 3-2(a)、(b)のスペクトルに対して Gaussian-Lorentzian フィッティングを行っ

### 第3章 化学結合状態の分布を持つ $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の固定電荷の評価

たものを青線のプロットで示す。フィッティングは、 $\text{Si}^0$ 、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$ の結合エネルギーの位置は固定し、 $\text{Si}^{4+}$ の結合エネルギーのみをフリーパラメータとして行った。また、同様に  $\text{SiO}_2$  のデータに関しても同様のフィッティングを行った。どちらのフィッティング結果も実験値とよく一致を示した。両方の試料の  $\text{Si}^0$  から  $\text{Si}^{4+}$  までのピーク間距離を求めると、 $\text{SrO/Si(100)}$  が 3.5eV、 $\text{SiO}_2/\text{Si(100)}$  が 4.2eV となった。 $\text{SiO}_2$  膜に関しては、 $\text{Si}^0$  から  $\text{Si}^{4+}$  までの距離が 3.9eV~4.5eV の範囲で変化する事が報告されている。熱酸化の  $\text{SiO}_2$  のデータはこの範囲内に収まっている事が分かる[3, 4]。一方でアニールした  $\text{SrO/Si(100)}$  構造の試料は、明らかに  $\text{SiO}_2$  よりも低エネルギー側に  $\text{Si}^{4+}$  のピークが表れている事が分かる。このピークは参考資料[5, 6, 7]によると  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  であることが報告されており、この結果から Si 基板上の SrO 層をポストアニール処理する事で  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  層が形成されていることが分かった。また、アニールされた  $\text{SrO/Si(100)}$  試料では、 $\text{SiO}_2$  に起因する成分が観測されていない。つまり、この試料は界面に  $\text{SiO}_2$  層を形成していないことを示している。

さらに、このことは図 3-3 に示す O1s のコアレベルスペクトルからもシリケイトの形成を確認する事が出来る。

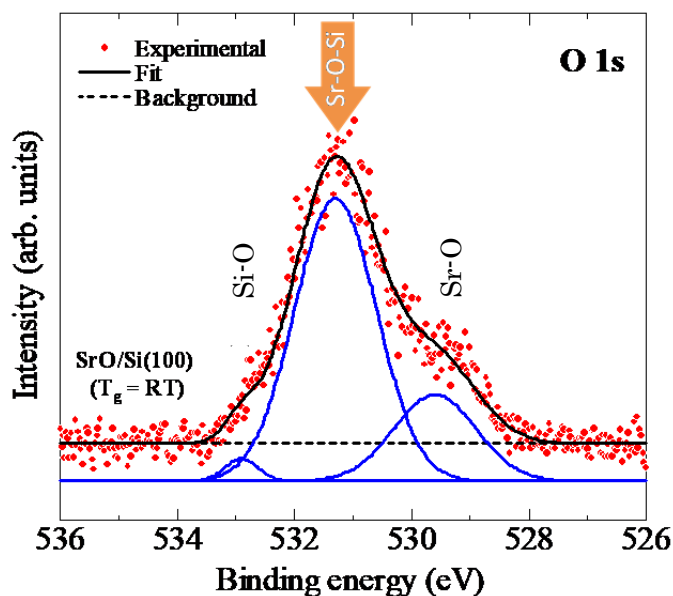


図 3-3 O1s コアレベルスペクトル

$\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  内の O は  $\text{Si-O}$ (533.1eV)、 $\text{Sr-O-Si}$  (531.5eV)、 $\text{Sr-O}$  (529.8eV) の 3 つの結合状態を持つことが知られている[8, 9]。そこで、これら 3 つの成分で図 3-3 のスペクトルを Gaussian-Lorentzian フィッティングを行った。図中の青線でプロットしたものがフィッティング結果で、実験値と良い一致を示している。この結果をみると  $\text{Sr-O-Si}$  のシリケイト結合成分が最も多く含まれている事が分かる。よって O1s の結果からも作製した試料が  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  であることが確認された。

以上の結果より、 $\text{SrO/Si(100)}$  構造をポストアニール処理する事で界面に  $\text{SiO}_2$  層が存在

### 第3章 化学結合状態の分布を持つ $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の固定電荷の評価

しない  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}(100)$  構造を作製できることが分かった。

また同時に  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}(100)$  構造の長時間、高温ポストアニール時の熱安定性についても調査した。XPS により界面の化学状態を観察するため、Si 基板上に堆積する SrO の厚さを 1.5nm に制限した。図 3-4 に各温度で 2 時間アニール処理を行った試料の Si2p コアレベルスペクトルを示す。

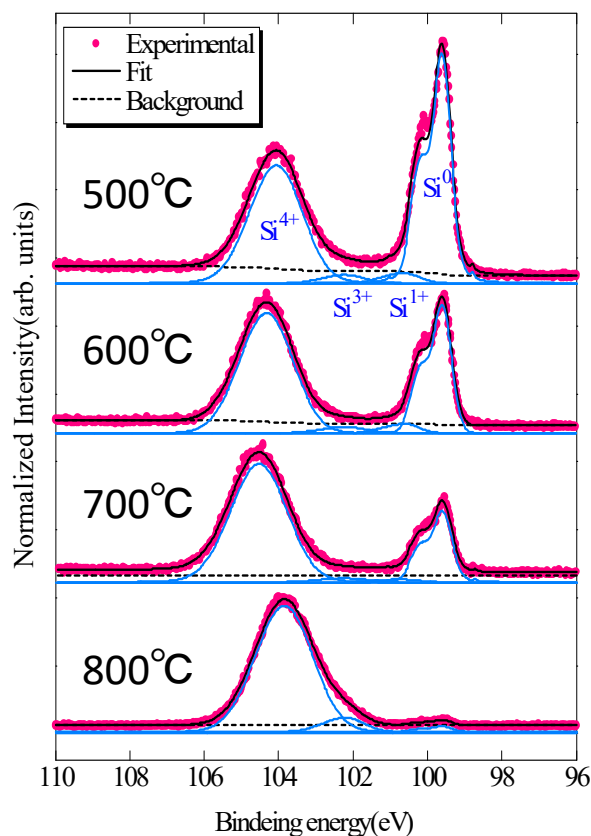


図 3-4 アニール 2 時間の場合の Si2p コアレベルスペクトルのアニール温度依存性

図中のピーク強度はフィッティング後に各スペクトルを  $\text{Si}^{4+}$  のピーク強度によって規格化した。アニール温度が増加するにしたがって、 $\text{Si}^0$  のピークが相対的に小さくなっている事が分かる。ここで膜厚増加時の光電子の振る舞いについて考えてみる。X 線によって励起された光電子は運動エネルギーが一定であるため、その平均自由行程も一定である。故に、光電子強度の減少は通過する物質の距離によって決まる。つまり、本研究で見られたピーク強度の減少はその距離が伸びた事によって減少したといえる。すなわち、アニールによって Si 基板よりも上部の層が成長したことを意味している。Si 基板の上部層の膜厚は以下の式で求める事ができる。[10]。

$$d = \lambda \sin \theta \ln \left( \frac{I_{OL}}{I_{Sub}} \frac{I_0}{I_{\infty}} + 1 \right) \cdots 3-1$$

### 第3章 化学結合状態の分布を持つ $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$ 薄膜の固定電荷の評価

ここで、 $\lambda$  は光電子の平均自由行程、 $\theta$  は光電子の脱出角、 $I_{0L}$  は上層部からの Si ピーク強度、 $I_{\text{sub}}$  は基板からの Si ピーク強度、 $I_0/I_{\infty}$  は Si 基板と上部層に関する Si ピークの強度比を表している。ここで  $\lambda$  は XPS のプローブ X 線が  $\text{Al K}\alpha (h\nu = 1486.6 \text{ eV})$  の場合の  $\text{SiO}_2$  の値を用いた。この式から、各アニール温度の試料の上部膜厚を求め横軸をアニール時間、縦軸を膜厚としてプロットしたものを図 3-5 に示す。同時に図 3-5 に各温度での試料の構造模式図を示す。

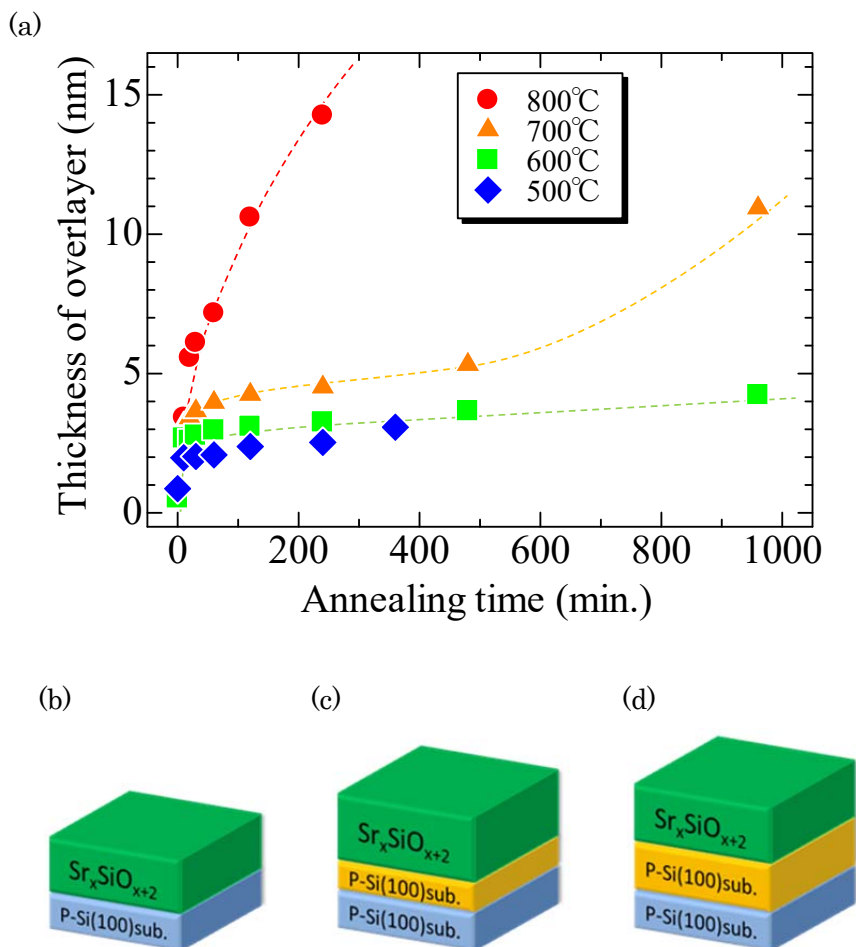


図 3-5 各アニール温度における上部膜厚のアニール時間依存性

(a) 上層部膜厚のアニール時間依存性

(b) 600°C以下または 700°C 480 分以下 (c) 700°C 480 分以上 (d) 800°C

まず、各アニール温度において初期の 10 分間で膜厚が増加していることが分かる。これは、上部の  $\text{SrO}$  が Si 基板との界面で反応して  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  を形成している過程を示していると考えられる。次に、600°C 以下のアニール温度では、初期の  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  が形成後、膜厚はほぼ一定になった。このことから、 $\text{SrO}$  層が全てシリケイト化し、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}$  構造となって安定化していると考えられる。一方で、700°C でアニールした試料は上部層の膜厚が初期

のシリケート層形成後から 480 分までは微増であったが、480 分以上で急激に増加した。さらに、800℃では、アニール直後から膜厚が急激に増加した。これは  $\text{SrO}$  の積層膜厚が 1.5nm に対して異常な数値であり、これまでの報告[11, 12] より  $\text{SiO}_2$  の成長が 720℃以上で起きると報告されていることから、長時間のアニールによって界面に  $\text{SiO}_x$  層が成長したと考えられる。

これらの結果から、 $\text{SrO}/\text{Si}(100)$  構造からポストアニール処理により  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}(100)$  構造を作製する事は可能であり、さらに、600℃以下であれば長時間のアニールに対しても十分にその構造を保持できることが分かった。

#### 3-3-3 化学組成の膜厚依存性

本節では、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si}$  構造試料の化学組成の膜厚依存性を XPS を使って評価した結果を述べる。実験は、各膜厚試料表面を XPS で測定した結果について評価した。図 3-6 に 600℃で 2 時間ポストアニール処理した各膜厚試料における  $\text{Si}2p$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Sr}3d$  のコアレベルスペクトルを示す。

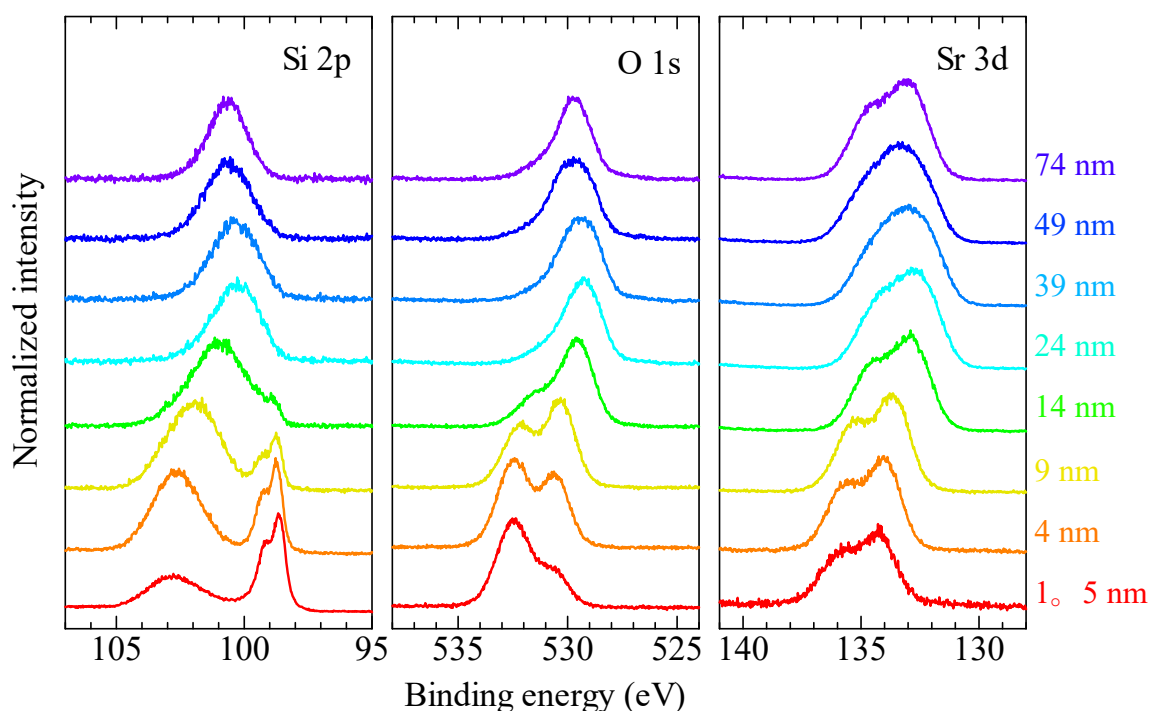


図 3-6 各膜厚での  $\text{Si}2p$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{Sr}3d$  のコアレベルスペクトル

$\text{Si}2p$  コアレベルスペクトルにおいて、75nm の最も厚い試料でも十分  $\text{Si}$  のピークが観測されていることから、アニールにより  $\text{Si}$  が熱拡散されている事が分かる。これらのスペクトルより化学組成解析ソフトウェア (Malt Pack Ver. 9) を用いて化学組成を求めた。試料

の表面状態の結果から、O は試料表面に多く吸着しており試料内部へ多く浸透していると考えられ、過剰に検出される可能性があるため O を利用して化学組成を求めるのは妥当でないと考えた。そこで、Sr に対する Si の比を膜厚を関数としてプロットした図を図 3-7 に示す。

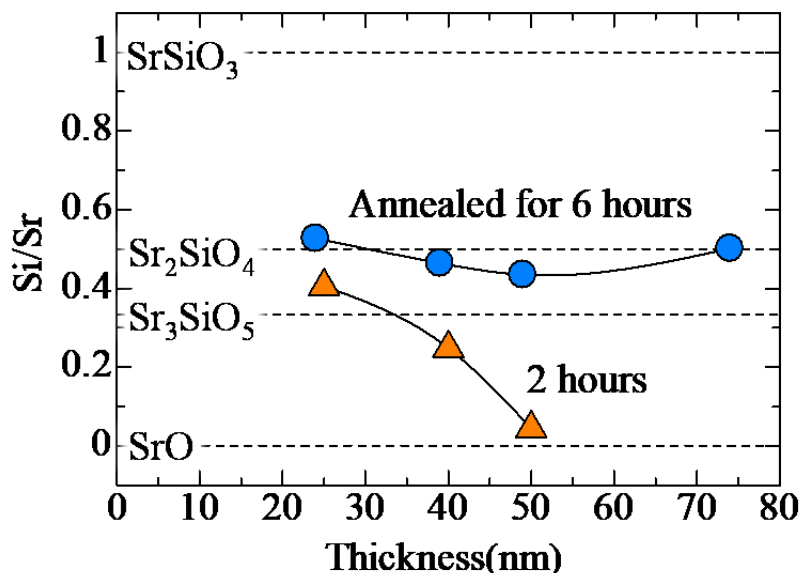


図 3-7 表面組成の膜厚依存性

ここで、 $\text{Si/Sr} = 1$  の時、化学組成は  $\text{SrSiO}_3$ 、同様に、0.5 の時が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 、0.33 の時が  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ 、0 の時が  $\text{SrO}$  となる。ただし、15nm までの結果はプロットしていない。これは、15nm までのコアレベルスペクトルに Si 基板から来る  $\text{Si}^0$  のピークを観測しているため、ソフトウェアを使用した際に膜組成ではなく基板を含めた組成を表示し、Si の割合を過大評価してしまうためである。また同時にアニール時間が 2 時間の場合もプロットした。アニール時間 2 時間の試料では、膜厚が増加するにしたがって Si の割合が減少、50nm ではほとんど表面が  $\text{SrO}$  のままであることが分かる。一方で、アニール時間 6 時間の試料では膜厚が増加した場合でもシリコンの割合に変化がなく  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の組成を取る。このことから膜厚が厚い領域でも Si が十分表面まで拡散している事が分かる。しかし、膜厚の薄い領域では厚い領域よりも Si が多く注入されていると予想されるが 75nm まで Si の割合が一定であることから、熱拡散を利用してこれ以上の Si を注入する事は不可能であると予想される。そのため、拡散を利用した  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  の作製は  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  が限界であると考えられる。この現象については、所望の  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  を作製しようとするも、必ず  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の組成を経たから所望の  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  へと変化する事が他の研究で報告されている[13]。このことから、 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  において最も安定な化学組成は  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  であると考えられることから、本研究の作製手法においても  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の薄膜が出来たと考える。

本実験結果より、ポストアニール処理をアニール温度 600℃、アニール時間 6 時間行っ



た試料に化学組成は 75nm まで均質な  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  を取ることが分かった。また、この  $\text{SrO/Si}$  構造のアニールから  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  を作製する手法では  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  以上に Si を多く含んだ組成を作ることが不可能であることも分かった。

#### 3-3-4 化学結合の膜厚依存性

本節では  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$  構造試料中の化学結合の膜厚依存性を XPS を使って評価したのでその結果について述べる。

600°C で 6 時間アニール処理した試料の Sr、Si、O の 3 つの元素について調べた。図 3-8 に膜厚が 15nm の試料の O1s コアレベルスペクトルを示す。

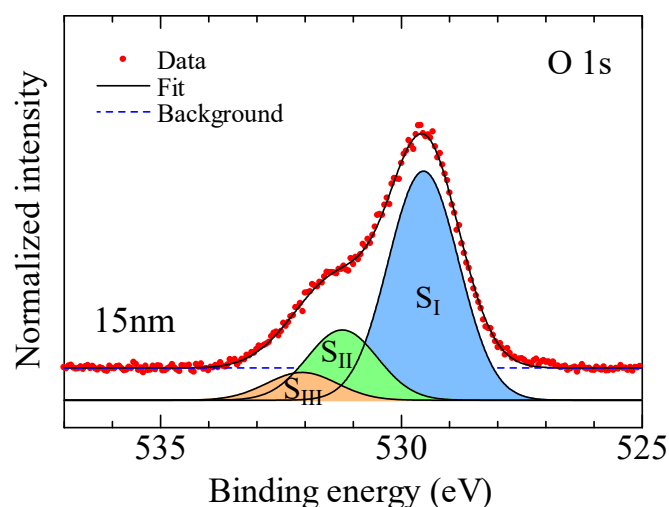


図 3-8 O1s コアレベルスペクトルのフィッティング結果の詳細 (膜厚 15nm)

図 3-8 は O1s コアレベルスペクトルを 3 つの成分で Gaussian-Lorentzian フィッティングを行った結果で、実験値をよく再現できている。ここで、表面スパッタによる化学結合の影響が気になるが、図 3-6 に示すように膜厚に対して化学シフトが系統的に変化している。さらに、金属酸化物(M-O)、シリケート (M-O-Si)、シリコン酸化物(Si-O)についての報告でも同様のフィッティング結果が得られている。以上の事から、スパッタリングによる化学結合への影響はなかったものと考えられる。ここで、図 3-8 中の Sr-O、Si-O-Sr、Si-O のスペクトル面積をそれぞれ  $S_I$ 、 $S_{II}$ 、 $S_{III}$  と定義する。そして O1s の全スペクトル面積を  $S$  とする。全スペクトル面積  $S$  に対する、各成分のスペクトル面積の比はサンプル中のそれぞれの結合の含有割合を示すと考える事ができる。図 3-9 は各膜厚におけるそれぞれの結合の割合を膜厚に対してプロットした。



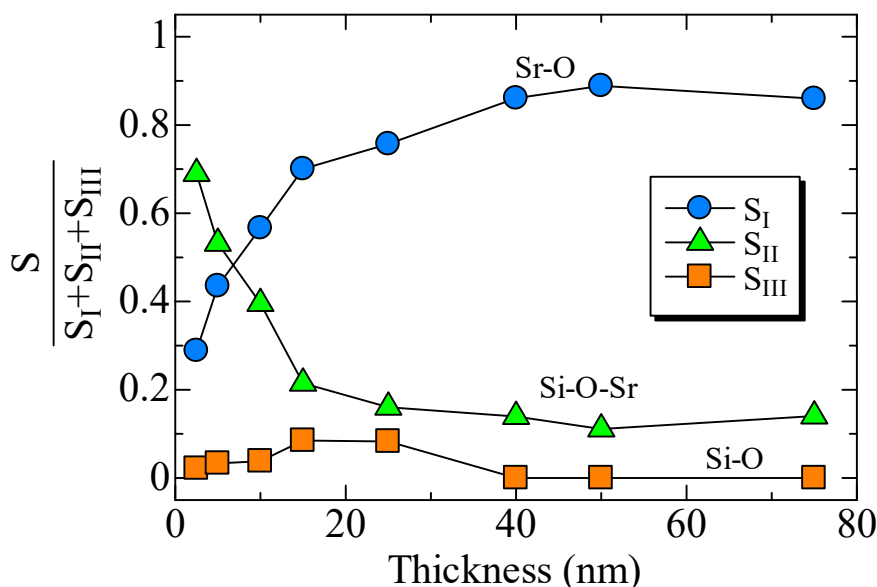


図 3-9 Sr-O、Si-O-Sr、Si-O 結合の膜厚依存性

Sr-O と Si-O-Sr の割合は膜厚に対して逆の動きをしている。Si-O 結合の割合はどの膜厚でも一定である。15nm までの領域では、Si-O-Sr 結合がほとんどを占めていた。しかし、膜厚が増加するにしたがって Si-O-Sr 結合は減少していき、Sr-O 結合の割合が増加していく。この変化が示している事は、膜が Sr シリケートから SrO に変化している事を表していると考えられる事ができる。

ここで疑問なのが、図 3-7 では 6 時間のアニールによって厚膜領域まで Si の拡散を確認しているが、今回の結果からは厚膜領域では Si は存在しつつもシリケート結合を結んでいないという事である。これについて我々は以下の様に考えている。今回作製した手法は、Si 基板上に SrO を成膜し、ポストアニール処理によって Si 基板の Si 原子に熱拡散を促して、SrO 膜中に注入することでシリケート化する方法を取った。そのため、Si 基板近傍の SrO 層ではシリケート化するための Si が速やかに移動し、SrO 層のシリケート反応が急速に起こり  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  となる。ここで化学組成が  $\text{SrSiO}_3$  や  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  でなく  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  になるのは、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  が他の Sr シリケートよりも低温で形成されるからである[13]。そして、アニール時間が増加するにしたがって、膜のシリケート化が反応律速から Si 原子の拡散律速に変化してしまい、厚膜領域では Si の供給が遅れる事になってしまう。その証拠に、図 4-7 の 2 時間アニールでは、まだ厚膜領域まで Si が到達していない。厚膜領域では、これから Si が到達する事になる。そのためこの時間の間に厚膜領域ではアニール処理によって SrO が安定化してしまう。SrO の安定化と言っても RHEED や XRD の測定結果からは結晶化しておらず、化学的な安定状態がアニール処理によって増えたといえる。これらの結果、厚膜領域に Si 原子が到達したときには、Sr-Si-O の三元系の熱力学的安定性を保とうとするため Si は SrO と化学反応することができなかったと考えている。

これらの結果から、より厚い  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  を作製するには、あらかじめ  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の結合作製したものを成膜する必要があると考えられる。

#### 3-3-5 固定電荷の膜厚依存性

本節では  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}(100)$  構造中の実効固定電荷密度を C-V 測定を使って求め、実効固定電荷密度の膜厚依存性について述べる。最後に固定電荷の分布について模式図を示す。

我々は、 $600^\circ\text{C}$ 、6 時間ポストアニール処理した試料の固定電荷の膜厚依存性について調べた。図 3-10 に各膜厚における C-V 曲線を示す。

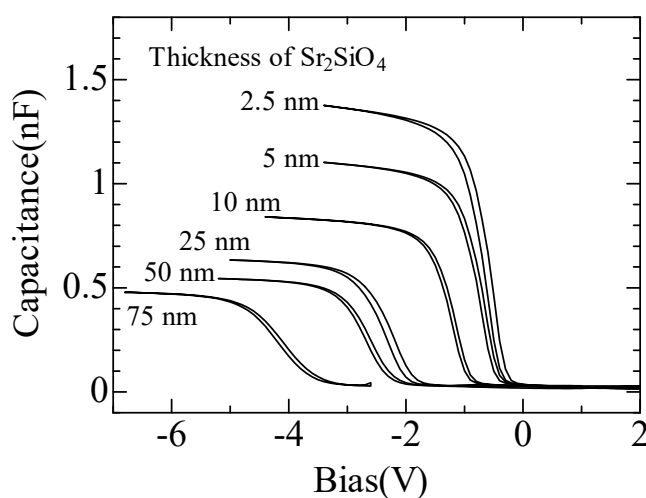


図 3-10 C-V 特性の膜厚依存性

我々は p 型 Si 基板を用いているのでマイナス側で C-V 曲線が蓄積領域もっており、蓄積容量もよく飽和している事が分かる。また、蓄積容量が膜厚が増加するにしたがって系統的に減少している。さらに、フラットバンド電圧もマイナス側に系統的に変化している。この C-V 曲線から、我々は実効固定電荷密度を求めた。図 3-11 に得られた固定電荷密度を横軸を膜厚としてプロットしたグラフを示す。

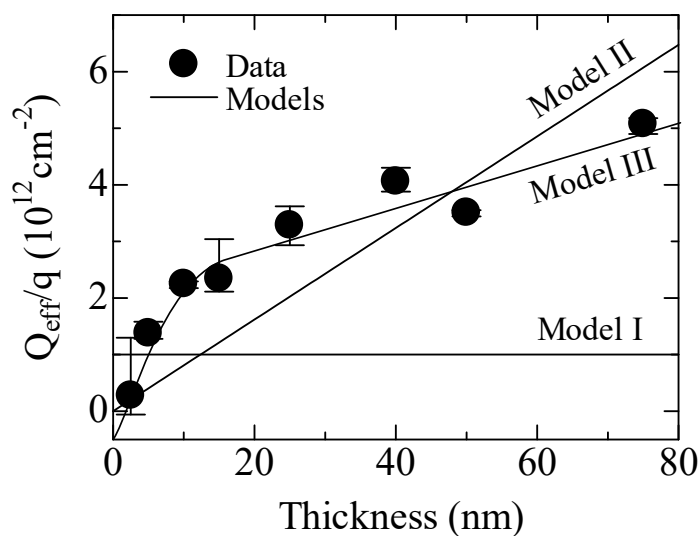


図 3-11 実験値および電荷モデルの実効固定電荷の膜厚依存性

実効固定電荷密度は膜厚が 15nm まで急激に増加し、そのあとは緩やかに増加している。そして、図 3-12(a)~(c)に膜中の電荷モデルを示す。

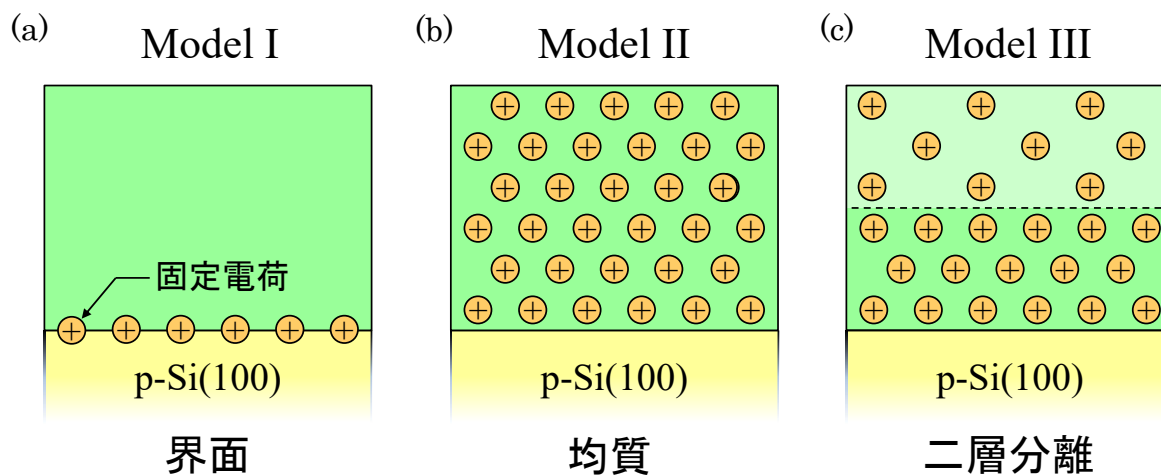


図 3-12 固定電荷分布モデル

(a)界面局在モデル (b)均質分布モデル (c)二層分離モデル

図 3-12(a)が界面局在モデル、図 3-12(b)が均質分布モデル、図 3-12(c)が2層分離モデルである。各モデルのフラットバンド電圧と固定電荷密度の膜厚依存性は以下の式から考えた。

$$V_{FB} = \frac{Q_{eff}}{\epsilon_0 \epsilon_r S} d \cdot \cdot \cdot 3 - 2$$

$$Q_{eff} = \frac{V_{FB}}{d} \epsilon_0 \epsilon_r S \cdots 3-3$$

各モデルのフラットバンド電圧の膜厚依存性は、界面局在モデルは実効固定電荷密度  $Q_{eff}$  が変化せず、膜厚  $d$  のみを変数なので、直線的に変化する。均質分布モデルは  $Q_{eff}$  と  $d$  の両方が変数となるため 2 次曲線的に変化する。2 層分離モデルは、均質分布モデルの  $Q_{eff}$  の密度が変化するパターンなので、途中で曲率の異なる 2 つの曲線が繋がったものとなる。各モデルのフラットバンド電圧の膜厚依存性をグラフに示したものを図 3-13 とする。

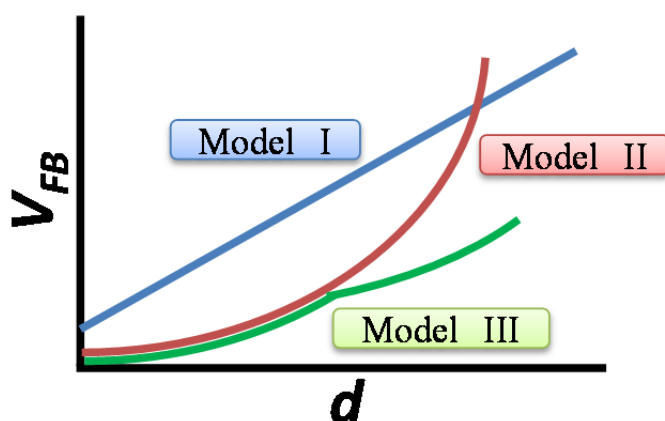


図 3-13 各固定電荷モデルのフラットバンド電圧の膜厚依存性

次に、固定電荷密度の膜厚依存性について述べる。固定電荷密度は 4-3 式より、フラットバンド電圧の膜厚依存性の微分を取ったものとなる。そのため、界面局在モデルでは 1 次式の微分であるので膜厚増加に対して傾き 0 の直線となる。均質分布モデルは 2 次曲線の微分なので 1 次の直線となり、ある傾きを持った直線となる。最後に 2 層分離モデルは異なる 2 次曲線が繋がっているため、途中で傾きの異なった直線となる。各グラフの膜厚依存性のグラフを実験値と比較するため図 3-11 に示す。

本研究で作製した膜は、図 3-12(c) の 2 層分離モデルだということが分かる。これは、Sr シリケート層が固定電荷の違った 2 層に分かれていると言える。

### 3-3-6 化学結合状態と固定電荷密度の関係

本節では、化学結合状態と固定電荷密度の関係を今までの結果を使って述べ、固定電荷の起源について考察する。

化学結合状態と固定電荷密度の膜厚依存性について確認する。図 3-11 の固定電荷密度は膜中の固定電荷の総量に対する膜厚依存性であるのに対して、図 3-9 の化学結合状態は XPS 測定 of 原理上、膜表面の化学結合の膜厚依存性となっている。そのため、化学結合状態と固定電荷密度の比較をするに当たり、化学結合も同様に総量に対する膜厚依存性とした方が理解しやすいため、各膜厚においてそれ以下の化学結合割合を積算した。その積算

した化学結合割合の膜厚依存性のグラフを図 3-14(a)に示す。同時に図 3-14(b)に固定電荷密度の膜厚依存性のグラフも示す。

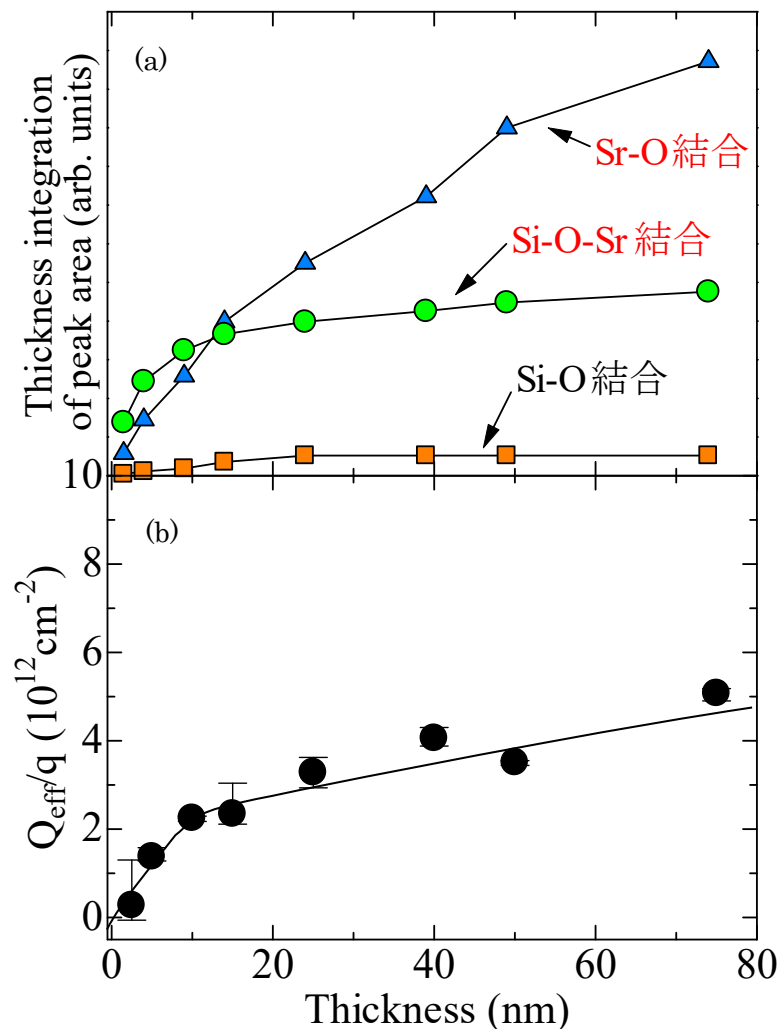


図 3-14 化学結合状態の積算量、実効固定電荷密度の膜厚依存性  
(a) 化学結合状態の積算量 (b) 実効固定電荷密度

双方の膜厚依存性について比較すると、化学結合状態は 15nm まで Si-O-Sr 結合が急激に減少し、Sr-O 結合は急激に増加している。そのあとは Sr-O 結合が大半をしめ、Si-O-Sr 結合は微量ながら存在し続けている。固定電荷密度は 15nm まで急激に増加し、そのあとはなだらかに増加している。この 2つの化学結合状態と固定電荷密度の膜厚依存性は同じ 15nm を変曲点としており、傾向が一致していることが分かる。特に Si-O-Sr 結合の割合が多い領域では、固定電荷が急激に増加し、割合の少ない領域では固定電荷はなだらかに増加している。この化学結合状態と実効固定電荷の相関から固定電荷の起源は化学組成が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  中の Si-O-Sr 結合にあると考えられる。

#### 3-4 本章の結論

PLD 法を使って Si 基板上に成長させた  $\text{SrO}$  薄膜をアニール処理する事で  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜を得る事ができた。得られた  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜中の固定電荷の分布を調べると、膜厚が 15nm 程度までとそれ以上とで電荷密度が異なる事が分かった。15nm 程度までが高電荷密度層で、それ以降が低電荷密度層となっていた。そして、この電荷密度の違いを膜中の化学結合と比較する事で、固定電荷と化学結合に相関がある事が分かった。固定電荷は膜中の Si-O-Sr 結合が多く存在するところに多く分布している事が分かり、固定電荷の起源が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜中の Si-O-Sr 結合であることが示唆された。

#### 参考文献

- [1] M.Cardona, L. Ley, Photoemission in Solids I : Geneal Principles, Springer(1978)
- [2] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibarahimi, and J. A. Yarmoff, Phys. Rev. B **38**, 6084(1988)
- [3] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, and M. Nishiyama, Appl. Phys. Lett.**73**, 933(1998)
- [4] S. Iwata and A. Ishizaka, J. Appl. Phys. **79**, 6653(1996)
- [5] V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, Y. Liang, E. M. Adams, and Z. Yu, Appl. Phys. Lett. **80**, 1803(2002)
- [6] Xiaoming Hu, H. Li, Y. Liang, Y. Wei, Z. Yu, D. Marshall, J. Edwards Jr., R. Droopad, X. Zhang, A. A. Demkov, and K. Moore, Appl. Phys. Lett. **82**, 203(2003)
- [7] A. Imanaka, T. sasaki, Y. Hotta, and S. Satoh, J. Vac. Sci. Tecnol. **32**, 051501(2014)
- [8] J. Zachariae and H. Pfnur, Phys. Rev. B **72**, 075410(2005)
- [9] Y. Liang, S. Gan, and M. Engelhard, Appl. Phys. Lett. **79**, 3591(2001)
- [10] G. Hollinger, Phys. Rev. B **38**, 6084(1998)
- [11] J. Robertson, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 265 (2004)
- [12] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, J. Mater. Res. **11**, 2757 (1996)
- [13] A. Ueno, S. Hayashi, K. Okada, N. Otsuka, J. Mater. Sci. Lett. **10**, 4(1990)

## 第4章 アニール温度変化に対する $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 膜の構造評価

### 4-1 諸言

$\text{SrO}$  ターゲットから作製した化学結合状態に分布をもつ試料について膜中の固定電荷密度を調査した結果、 $\text{Si-O-Sr}$  のシリケート結合の多い界面近傍に電荷が集中しており、またシリケート結合が減少するのに従って電荷密度の増加も減少することが分かった。これらの結果から元素比が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の薄膜内のシリケート結合が固定電荷の発生に寄与していると考えられる。よって、シリケート結合が均質に存在する試料を作製し、同じくその電荷分布を調べることで、固定電荷とシリケート結合の関係および固定電荷が界面に集中するメカニズムの詳細を調査することとした。そこで、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから直接  $\text{Si}$  基板上に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜を作製することによってシリケート結合を均質に含む試料の作製を試みた。一方、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の作製に関してはこれまで報告例がなかったため、特に  $\text{Si}$  基板上への薄膜成長様式の系統的な調査は、本研究のみならず、今後のシリケート薄膜の応用を目指す上で重要な知見になると考えられる。そこで、本章では  $\text{Si}$  基板上に作製した  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の結晶構造や含有元素間の化学結合状態のアニール温度依存性を系統的に調査した結果について述べる。

### 4-2 試料作製方法及び評価手法

PLD 法を使って  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから  $\text{Si}$  基板上に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜を作製した。レーザーエネルギー密度は  $1\text{J}/\text{cm}^2$  とし、室温下において  $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$  以下の真空中で成膜した。 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の成膜に用いたターゲット材料は多結晶体の  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  (純度：3N、密度： $3.17\text{g}/\text{cm}^3$ ) を使った。 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の成膜速度は、 $10.51\text{nm}/\text{s}$  で行った。この値は膜厚校正用にサンプルを数個作製し、触診式段差計を使って測定した膜厚と成膜時間の関係から算出した。成膜時は毎回、PLD チャンバー内の膜厚計を使い成膜量の確認し、成膜時間を変化させることで膜厚を制御し、 $25\text{nm} \sim 75\text{nm}$  の間で試料を作製した。

成膜後、石英管の電気炉にて酸素雰囲気中（大気圧）でアニール処理を行った。アニール条件は、アニール温度を  $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  (昇温スピード： $200^\circ\text{C}/\text{min}$ )、時間は6時間とした。試料の加熱は、前章と同じであるため詳しい条件については省略する。

試料の評価手法は、FT-IR 測定で結合状態と AFM 測定で表面形状、XRD 測定で結晶構造を調査した。FT-IR 測定では、薄膜試料の測定のため ATR 法を使って行った。測定は  $65^\circ$  入射で結晶には  $\text{Ge}$  を使用した。測定時の条件は、測定間隔は  $4\text{cm}^{-1}$ 、繰り返し回数は 512 回とし、測定開始前には必ず、バックグラウンド測定と HF で自然酸化膜を取り除いた  $\text{Si}$  基板の測定を行った。本論文で提示しているデータは、すべて  $\text{CO}_2$  減算と水蒸気減算、 $\text{Si}$  基板のスペクトルを差し引いた物である。 $\text{CO}_2$  減算は、 $625\text{cm}^{-1} \sim 715\text{cm}^{-1}$  間と  $2225\text{cm}^{-1} \sim 2420\text{cm}^{-1}$  間の 2 つの波数領域について重み付け関数を 0 次式として行った。水蒸気減算も、 $1200\text{cm}^{-1} \sim 2100\text{cm}^{-1}$  間と  $3170\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$  間の 2 つの波数領域について重

み付け関数を1次式として行った。

AFM 測定では、DFM モードを利用して測定を行った。XRD 測定では、面直方位のゴニオ軸は Si 基板の(400)面からの回折を用いてアライメントを行った。

### 4-3 実験結果／考察

#### 4-3-1 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ターゲットから作製した薄膜の化学結合

本節では、PLD 法を使って  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから作製した薄膜について調査した結果について述べる。その内容として、まず得られた薄膜が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  である事を XPS を使って化学結合、元素比の両方から確認する。その後、膜厚の異なる試料の FT-IR 測定と XRD 測定の結果から、薄膜の結晶構造の膜厚依存性とアニール温度依存性について明らかにする。

まず図 4-1(a)に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (膜厚: 75nm)/Si(100)構造試料の FT-IR スペクトルの結果を示す。また、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の原材料物質である SrO と  $\text{SiO}_2$  を比較のために、参照試料として PLD 法で作製した SrO(150nm)/Si(100)試料および熱酸化により作製した  $\text{SiO}_2$ (125nm)/Si(100)試料の FT-IR スペクトルを図 4-1(b)と(c)に示す。

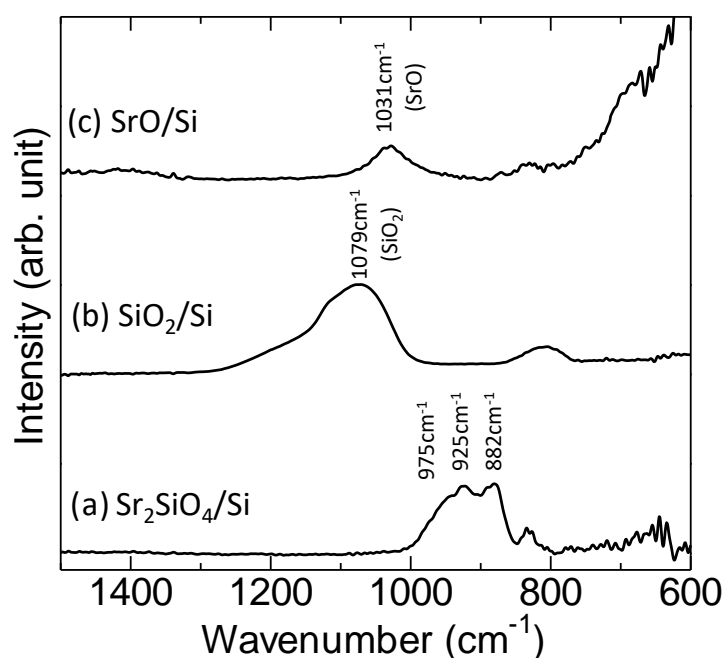


図 4-1 FT-IR スペクトル

(a)  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (75nm)/Si(100)、(b)  $\text{SiO}_2$ (125nm)/Si(100)、(c) SrO(150nm)/Si(100)

全てのスペクトルは、用いた Si 基板のスペクトルを差し引いた差分スペクトルとしてプロットしている。粉末の SrO は、1030  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持つことが知られており[1]、本実験で作製した試料も同様の位置にピークが観測された。また熱酸化の  $\text{SiO}_2$  膜は、



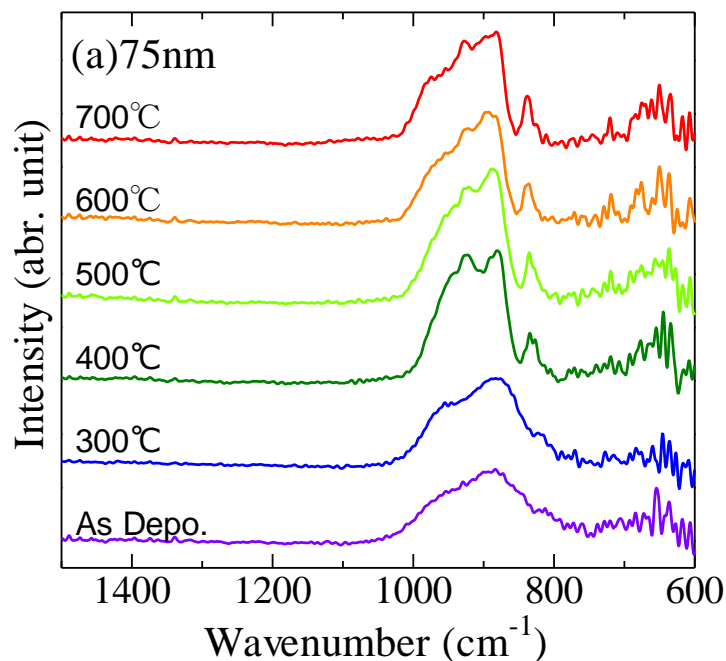
## 第4章 アニール温度変化に対する $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 膜の構造評価

$1200\text{cm}^{-1}$  と  $1080\text{cm}^{-1}$  にピークを持つこと報告されており[2]、測定したリファレンス試料においても同じ位置にピークが観測された。これらのことから、リファレンスとして十分利用できる  $\text{SrO}$  膜および  $\text{SiO}_2$  膜が得られていると言える。次に、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  試料のスペクトルを見ると  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{SrO}$  のピーク位置にはピークが存在していないことから、作製した試料は  $\text{SrO}$  でも  $\text{SiO}_2$  でもない化学結合状態にあることが分かる。Park 達は、 $\text{SiO}_2$  中に  $\text{CaO}$  を添加していった時の FT-IR スペクトルの変化から、シリケート化するに従って現れる  $\text{Si-O}$  の架橋状態の変化を報告しており、 $\text{Si-O}$  の架橋状態によって、 $\text{NBO/Si}=1$  が  $1090\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{NBO/Si}=2$  が  $990\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{NBO/Si}=3$  が  $920\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{NBO/Si}=4$  が  $870\text{cm}^{-1}$  付近に現れる事が分かっている[3]。この結果と本実験の結果を照らし合わせると、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  試料のスペクトルの  $800\text{cm}^{-1}\sim 1000\text{cm}^{-1}$  に見られるピークは  $\text{NBO/Si}=2, 3, 4$  にそれぞれ相当することが分かる。この結果から本実験で作製した試料はシリケート結合のみを持つ  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  である事が分かった。

### 4-3-2 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 薄膜の化学結合のアニール温度依存性

本節では、各膜厚試料における FT-IR スペクトルのアニール温度依存性について調査し、各温度における結合量の割合を評価した結果について述べる。

図 4-2 に各膜厚においてアニール温度を変化させた試料の FT-IR の測定結果を示す。



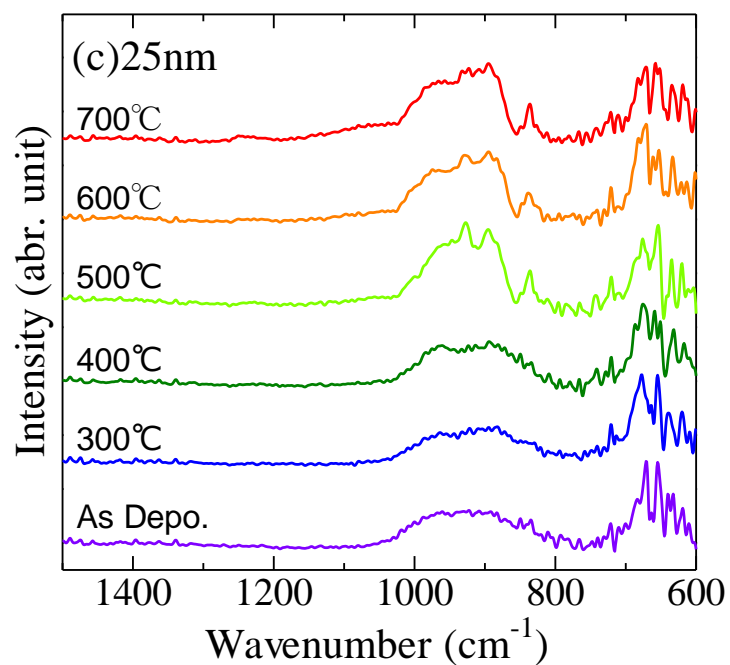
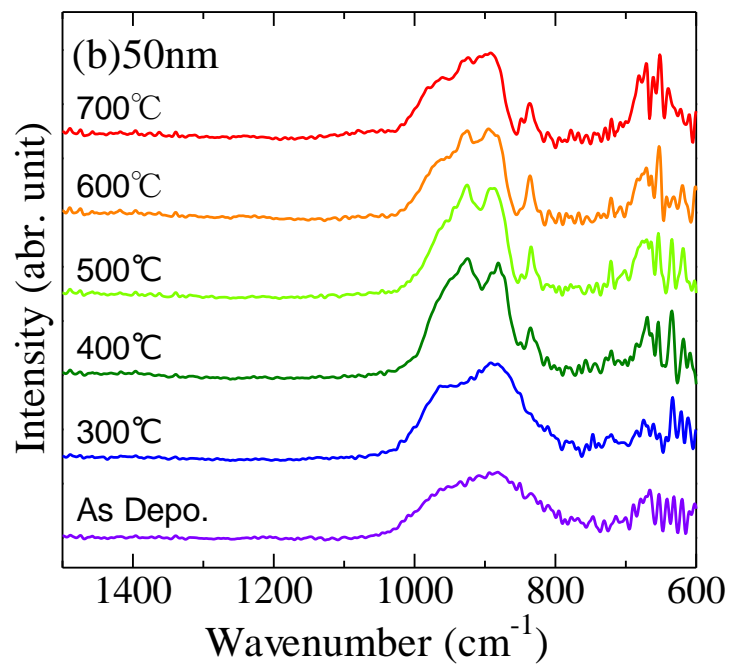


図 4-2 FT-IR スペクトルのアニール温度依存性  
(a) 75nm (b) 50nm (c) 25nm

図 4-2 を見ると、どの試料においても  $800\text{cm}^{-1}$  から  $1000\text{cm}^{-1}$  にシリケート結合由来のピークが表れている事が分かる。またこのスペクトルは、アニール温度が上昇するにしたがってシャープになっている。このスペクトル形状の変化は、 $50\text{nm}$ 、 $75\text{nm}$  では  $400^\circ\text{C}$  で起きるのに対して、 $25\text{nm}$  では  $500^\circ\text{C}$  で起きている。このスペクトル形状の変化に対して詳細に分析するために、ピークフィットを行った。その結果を図 4-3 に示す。

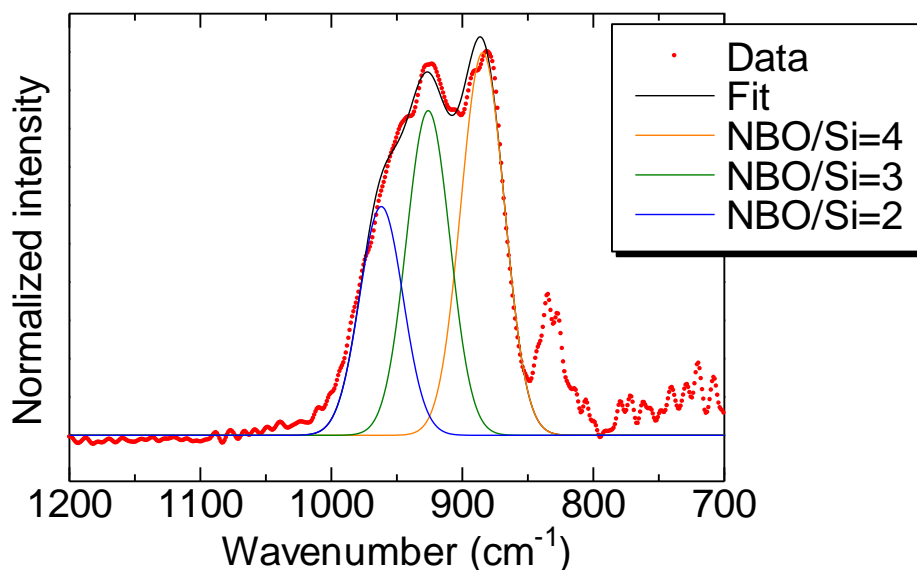


図 4-3 FT-IR スペクトルのフィッティング結果（膜厚： $75\text{nm}$ 、アニール温度： $400^\circ\text{C}$ ）

スペクトルは  $\text{NBO}/\text{Si}=2$ 、 $3$ 、 $4$  の 3 つのスペクトルを使ってフィットを行った。フィッティングの結果、実験値を上手く再現することができた。このフィッティングを  $75\text{nm}$  試料のすべてのアニール温度に対して行った。Park と Min の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  の混合物から  $\text{Ca}$  シリケートを作製する研究において、 $\text{CaO}$  の割合を増やした際に、 $\text{CaO}$  の濃度が  $45\text{mol}\%$  を超えた時に  $\text{NBO}=1+2$  と  $\text{NBO}=3+4$  のスペクトル面積比が逆転し、 $\text{NBO}=3+4$  の面積比が約  $75\%$  となる事が報告されている。この  $\text{CaO}$  の濃度は、XPS の解析結果から  $\text{CaO}$  が  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  にイオン化し、シリケート化するポイントと一致する事も報告されている。 $\text{Ca}$  シリケートの  $\text{Ca}$  は  $\text{Sr}$  と同じアルカリ土類金属に属し、元素比も  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  と同じ  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  を持っており類似点が多い。そして  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  は  $\text{SrO}$  の濃度が  $66\text{mol}\%$  であるため、この報告例と同じ解析方法を行うと、 $\text{NBO}=3+4$  のスペクトル面積の割合が  $75\%$  になる事が予想できる。図 4-4 に  $\text{NBO}=1+2$  と  $\text{NBO}=3+4$  のスペクトル面積比のアニール温度依存性を示す。

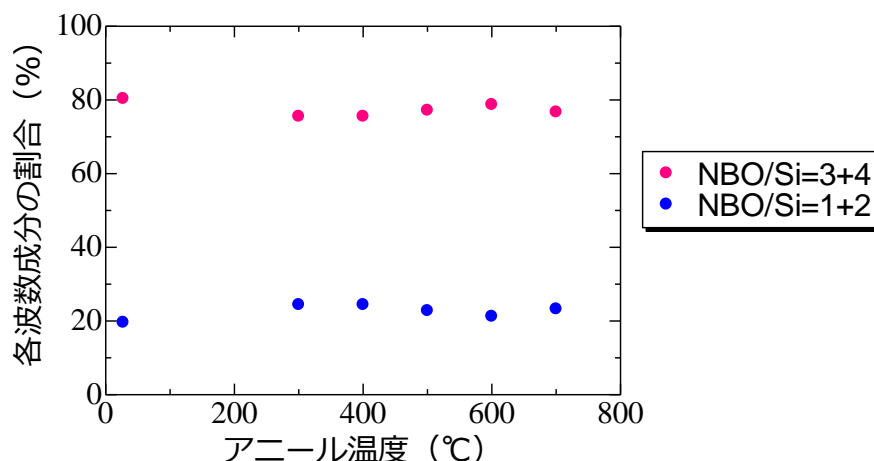


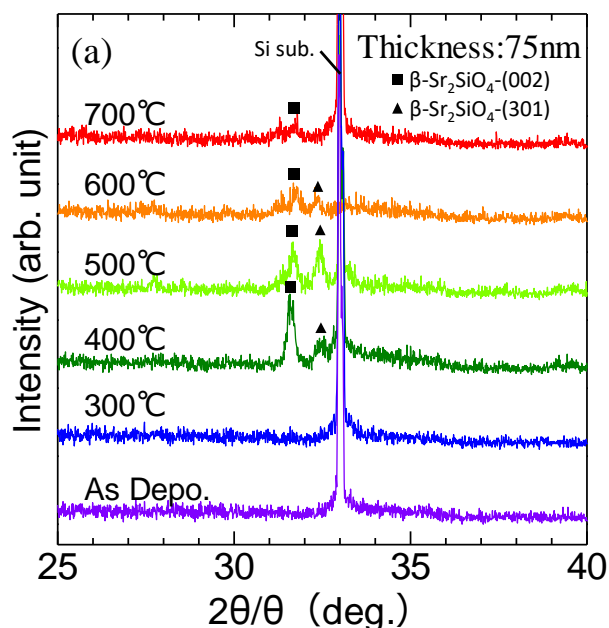
図 4-4 波数成分のスペクトル面積比のアニール温度依存性

図 4-4 より、As Depo. 試料から 700°C まで、NBO=3+4 が 80% と一定となっており、Park と Min の報告例と酷似していることから、シリケート結合が形成されているといえる。この結果より、As Depo. の段階から試料中にシリケート結合が形成されており、その結合はアニール温度によって変化しない事が分かった。そのため、FT-IR のスペクトル形状の変化は、シリケート結合由来でない事が考えられる。

### 4-3-3 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 薄膜の結晶構造のアニール温度依存性

本節では、結晶構造のアニール温度依存性について調査したので、その結果について述べる。評価手法には XRD と AFM を用いて、グレインサイズの解析を行った結果について示し、Si 基板上での  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の結晶成長様式について述べる。

図 4-5 に各膜厚のアニール温度を変化させた試料の XRD 測定の測定結果を示す。



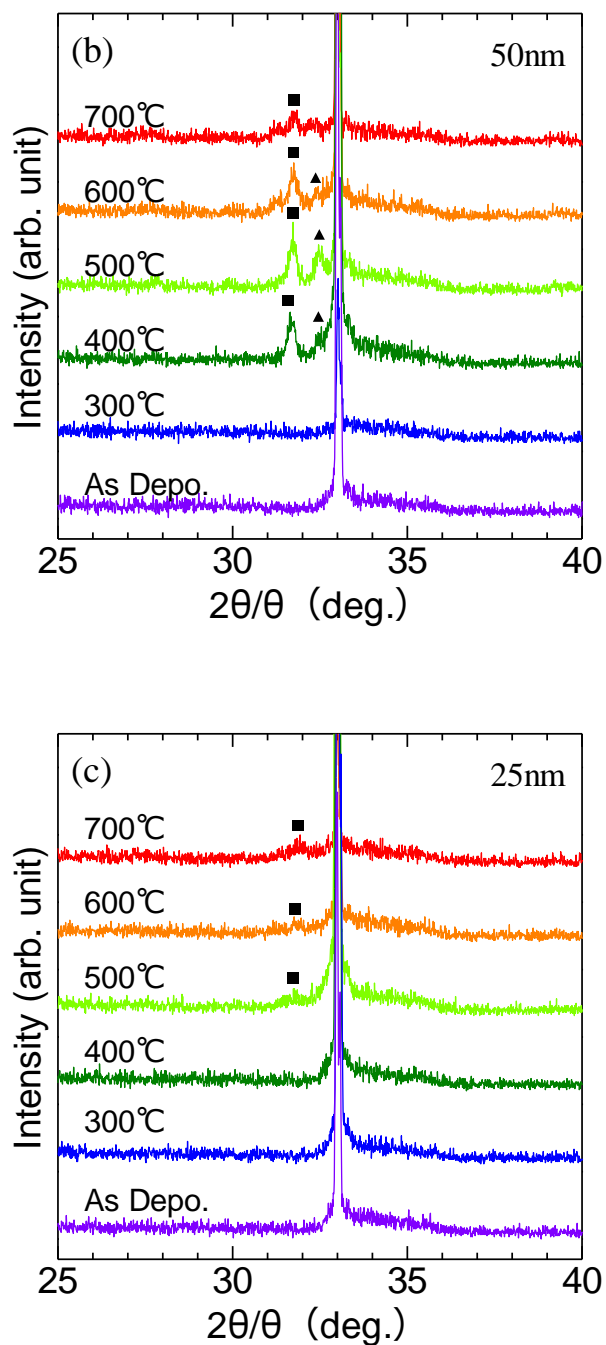


図 4-5 XRD スペクトルのアニール温度依存性  
(a)75nm (b)50nm (c)25nm

図 4-5 より、どの膜厚においてもアニール温度を増加させると、ピークが出現している。50nm と 75nm の試料では 400 度から 31 度と 32 度付近に、25nm の試料では 500 度から 31 度付近にピークが出現している。この関係は FT-IR のスペクトル形状の変化と同じ傾向

#### 第4章 アニール温度変化に対する $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 膜の構造評価

を示している。ICDD より、31 度は  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$  の(002)面、32 度は  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$  の(301)面だという事が分かった。50nm、75nm のピーク強度はほとんど同じなのに対して、25nm のピーク強度は他 2 つの膜厚よりも極端に小さい。そのため、25nm の試料では他 2 つの試料よりも結晶グレインのサイズが小さい事が考えられる。そこで、(002)面のピークからシェラーの式(4-1 式)を使って結晶のグレインサイズの計算を行った。ここで、 $t$  はグレインサイズ、 $\lambda$  は X 線の波長、 $B$  はピークの半値幅、 $\theta_B$  はピーク位置を表す。その結果を図 4-6 に示す。直線は最小二乗法を使って行った。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \frac{180}{\pi} \quad \cdots(4-1)$$

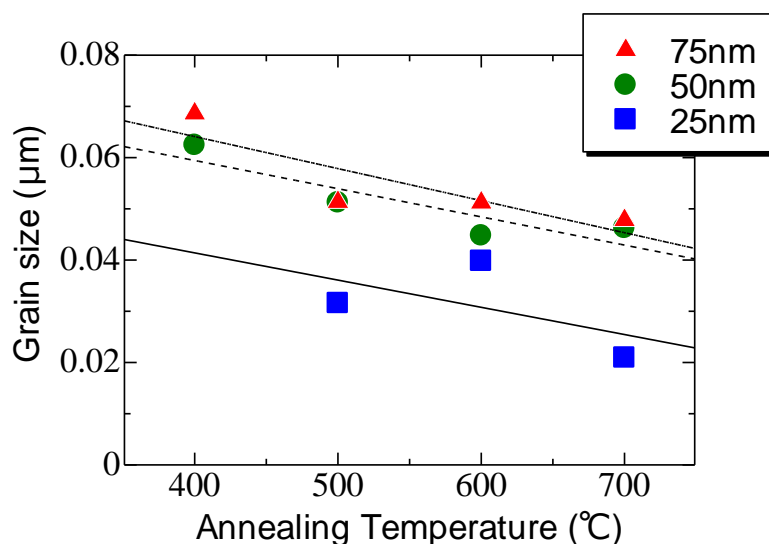


図 4-6 グレインサイズのアニール温度依存性

図 4-6 の結果から、50nm と 75nm のグレインサイズは同じ大きさで、25nm は他 2 つよりも小さなグレインサイズである事が分かる。50nm、75nm ではピーク強度が大きい 400°Cの時のサイズが最も大きく、500°Cで小さくなりそれ以降の温度では一定になる。一方で 25nm は、600°Cの時の大きさが最大となる。

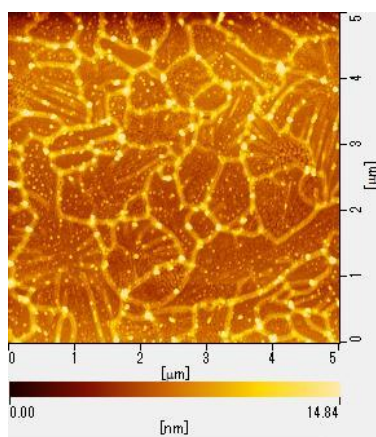
ここで結晶のグレインサイズの大きさを、さらに AFM を使って調査を行った。図 4-7 に膜厚が 25nm と 50nm の AFM の形状像を示す。同時に形状像から見積もったグレインサイズのヒストグラムも示す。図 4-7 の形状像より、25nm、50nm とともに結晶のグレインの様子がよく見える。ヒストグラムの結果に確立密度関数を使って、密度曲線をプロットしてみると、どの条件の試料においても  $0.2\sim 0.3\mu\text{m}^2$  の間にピークを持っており、グレインサイズの大きさに違いがないことから面内方向の結晶のサイズが同じであることが分かっ

#### 第4章 アニール温度変化に対する $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 膜の構造評価

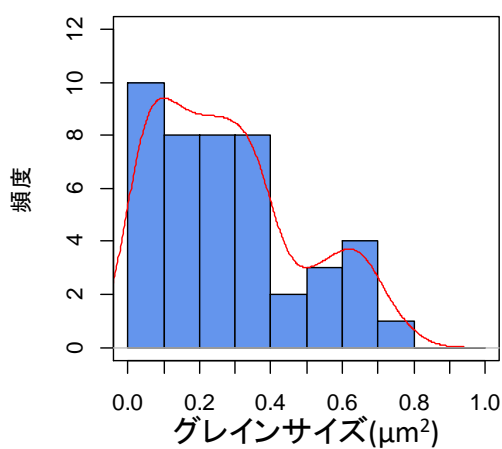
た。

XRD 測定は面間情報に敏感な測定であり、AFM 測定は面内情報に敏感な測定であることを踏まえて、同じ  $500^\circ\text{C}$  でアニールした試料で  $25\text{nm}$  と  $50\text{nm}$  で XRD から求めたグレインサイズは異なり、AFM から求めたグレインサイズは同じであったという事は、膜厚が増加したことで、面間方向の結晶のグレインサイズが大きくなったといえる。 $400^\circ\text{C}$  の時に  $75\text{nm}$  の試料の方のグレインサイズがわずかに大きくなったのも膜厚方向にグレインが成長したことが原因だと考えられる。

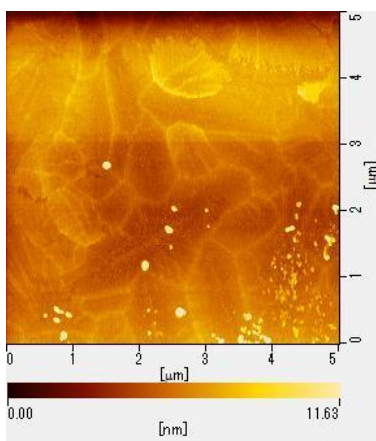
(a-1)



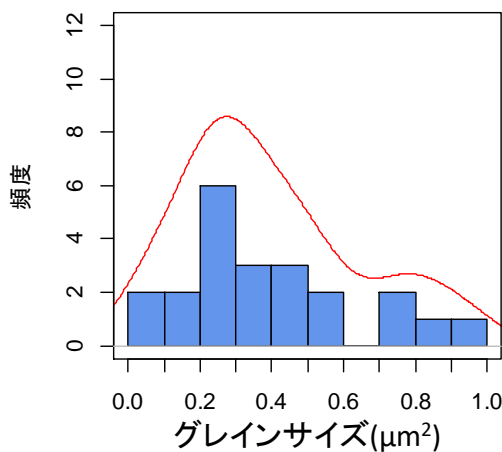
(a-2)



(b-1)



(b-2)



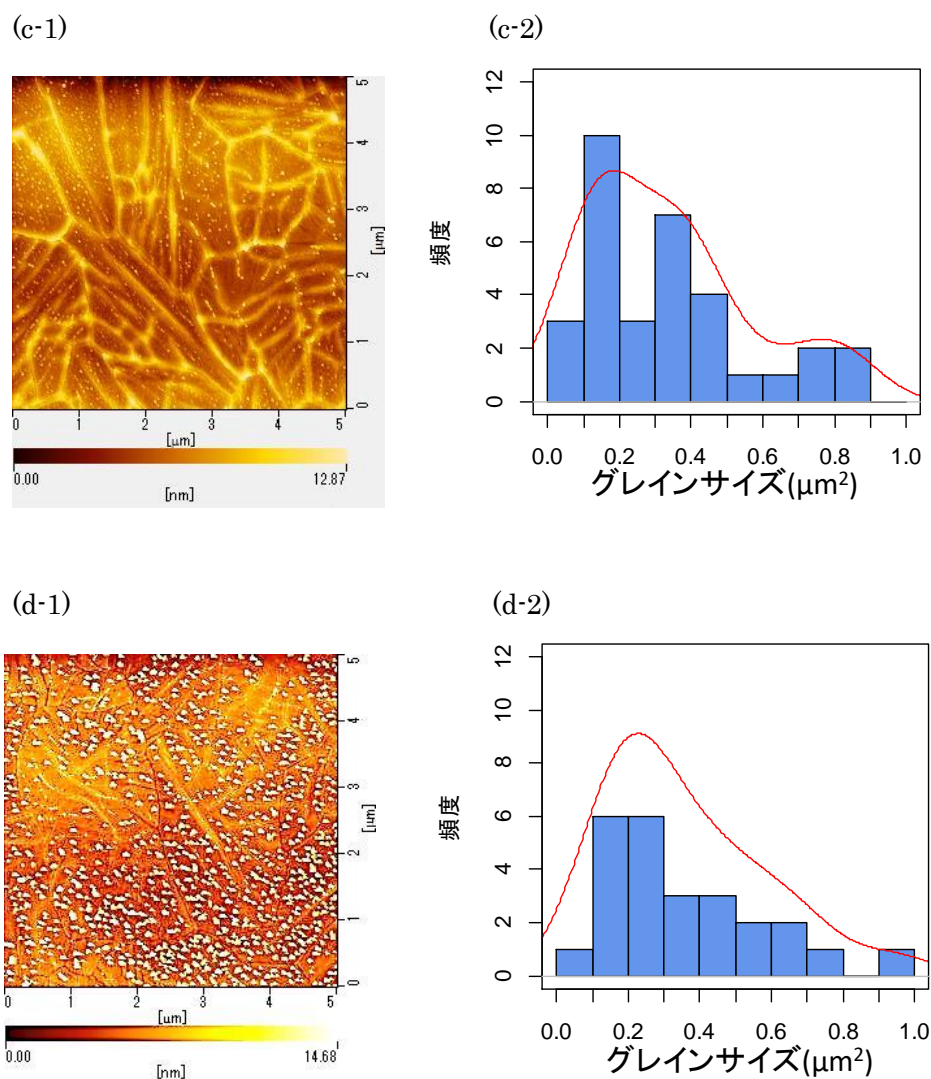


図 4-7 AFM 像とグレインサイズのヒストグラム

- (a)膜厚：25nm、アニール温度：600℃      (b)膜厚：25nm、アニール温度：500℃  
(c)膜厚：50nm、アニール温度：600℃      (d)膜厚：50nm、アニール温度 500℃

この様に膜厚増加と共に結晶性がよくなる結晶成長様式を幾何学的選別作用という。その模式図を図 4-8 に示す。



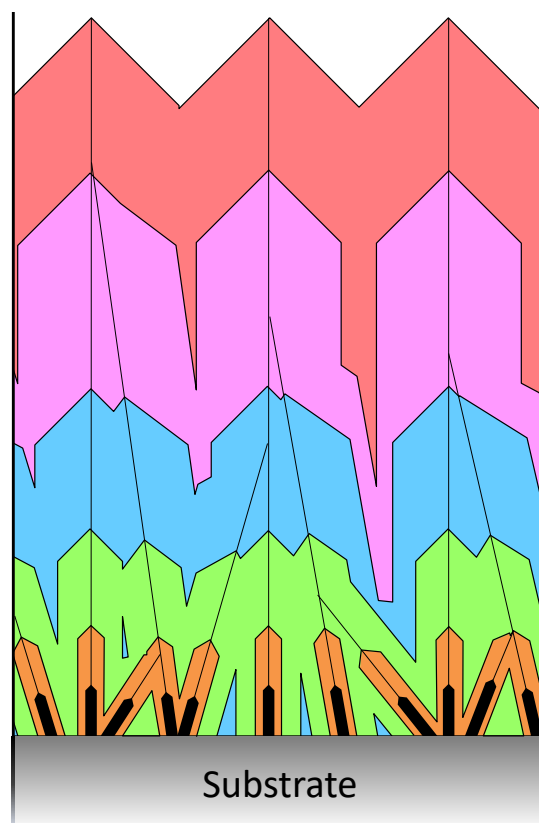


図 4-8 幾何学的選別作用による結晶成長の模式図

幾何学的選別作用は鉱物などの成長によく見られる。膜厚が薄い領域ではあらゆる方向を向いた結晶が存在しており、それが成長と共に下地から垂直に成長した結晶が最も早く成長するため、それ以外の角度で成長した結晶は成長を阻害されてしまう。そうして垂直方向に成長した結晶のみが残る事になる。

Si 基板上での  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜でも同様の事が起きていると考えられる。薄い膜厚では様々な方向を向いた結晶が存在しており、面間の繰り返し数が少ないため XRD による測定ではピーク強度が非常に小さくなった。しかし結晶自体は存在しているために、AFM による表面形状の観察では結晶グレインの存在を確認する事ができた。そして、膜厚増加に伴って面直方向に向いた結晶のみが選別され成長することで面間の繰り返し数が増加し XRD による測定でピーク強度が非常に強くなった。しかし、面間の結晶のみが成長したので、AFM による観察ではグレインの大きさには変化がなかったといえる。

よって  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の結晶構造のアニール温度依存性は、 $400^\circ\text{C}$  から結晶化が始まりその時の面間のグレインサイズが最も大きい。ただし、そのグレインの大きさは膜厚に依存し、 $25\text{nm}$  以上で結晶性の良い膜が得られる。

### 4-4 本章の結論

PLD 法を使って Si 基板上に成長させた  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜は、アニール温度に関わらずシリケート結合は一定量存在しており、アニール温度上昇による FT-IR 形状の変化は XRD と AFM の測定結果から、膜の結晶性が起因で起きるものだと考えられる。

Si 基板上での  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜は(002)面の結晶が成長する。そして結晶性を良くするのに必要なパラメータはアニール温度の他に膜厚が重要である事が分かった。結晶化はアニール温度が  $400^\circ\text{C}$  の時に始まり、その時の膜厚が  $50\text{nm}$  以上ならば面間方向に周期性が揃った膜が形成できる。

### 参考文献

- [1] SDBSWeb : <http://sdbb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 11/2017)
- [2] J. T. Fitch and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. B, **7**, 153(1989)
- [3] J. H. Park, D. J. Min, H. S. Song, ISIJ Inter., **42**, 344(2002)

## 第 5 章 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$ 構造の固定電荷起源の究明

### 5-1 諸言

これまでの実験結果において  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の作製手法や、絶縁性を良好にするために最低限必要なアニール温度（400℃）、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$  構造を維持できる最高アニール温度（600℃）が分かった。この得られた結果・条件をもとにし、最大固定電荷密度を得られる条件の探索を行う。固定電荷密度は C-V 測定を使って得られた C-V 曲線から固定電荷密度を算出した。そして、これまでの電荷膜材料よりも大きな固定電荷密度を得られたので報告する。また、得られた膜厚依存性の結果から固定電荷の起源について考察し、これまでの XPS 測定の結果を交えて固定電荷の起源について言及する。

### 5-2 試料作製方法並びに評価手法

PLD 法を使って  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから Si 基板上に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜を作製した。膜厚は 5~40nm とした。成膜後、電気炉にて大気圧の酸素雰囲気中でポストアニール処理を行った。アニール条件はこれまでの結果から、アニール温度は 400℃~600℃とし、アニール時間は 6 時間とした。

試料の評価方法は C-V 測定と XPS 測定を行った。C-V 測定では、金電極を試料表面と裏面に真空蒸着法を使って形成した。表面は電極面積を  $400\mu\text{m}$  となるように金属マスクを使って行った。裏面はオーミック接触とするため蒸着直前にスクラッチを入れ、裏面全体に金がつくように行った。試料構造は  $\text{Au}/\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}/\text{Si sub.}/\text{Au}$  である。C-V 測定時の条件はシグナル電圧は 100mV、測定周波数は 1MHz とした。XPS 測定では、大気暴露の影響を防ぐための Ar イオンスパッタを行った後に、Si2p、O1s の 2 つの軌道について測定を行った。

### 5-3 実験結果／考察

#### 5-3-1 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$ 構造の固定電荷の膜厚依存性

本節では、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$  構造で各アニール温度において  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜厚を変化させたときの固定電荷の膜厚依存性について述べる。

図 5-1 に各アニール温度における、C-V 曲線の結果を示す。

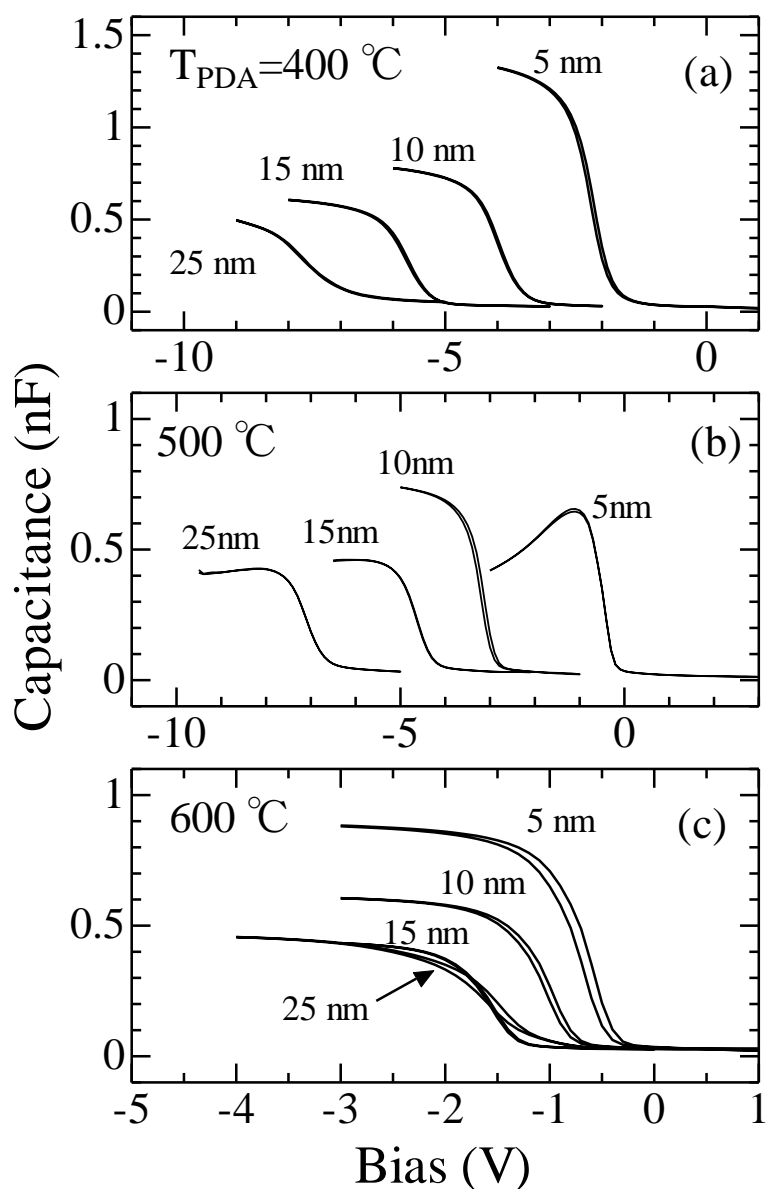


図 5-1 各アニール温度における C-V 曲線の膜厚依存性  
(a)400°C、(b)500°C、(c)600°C

400°Cの試料においては、C-V 曲線が膜厚増加に伴って系統的に酸化膜容量の減少が見られ、C-V 曲線のシフトも負側に系統的に変化している。500°C、600°Cでは酸化膜容量、C-V 曲線共に系統的变化は見られない。500°Cの 5nm 試料に関しては酸化膜容量側でリークしている事が分かる。600°Cの試料は他の温度の結果よりもヒステリシスが大きく見られる。400°C以外の温度における変化は、この後で詳しく述べる。

ここで、この C-V 曲線の結果から求めた固定電荷密度の膜厚依存性のグラフを図 5-2 に示す[1, 2]。

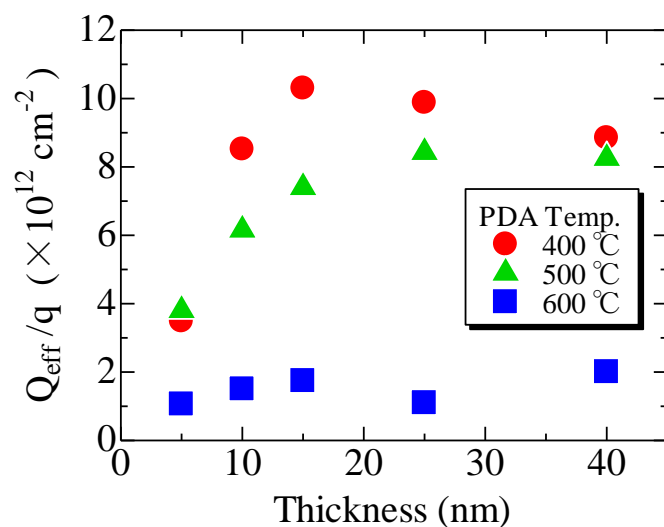


図 5-2 固定電荷密度の膜厚依存性

どのアニール温度においても膜厚が 15nm までは増加し、そのあとは一定になっている事が分かる。この結果から、20nm 以上の膜厚に固定電荷が含まれておらず、15nm 以下に固定電荷が存在している事が言える。そして、400°Cで膜厚 15nm の時に  $1.03 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  の最も高い固定電荷密度が得られた。序論で示した固定電荷密度と膜厚の関係を示したグラフに、本研究データを追加したものを図 5-3 に示す。

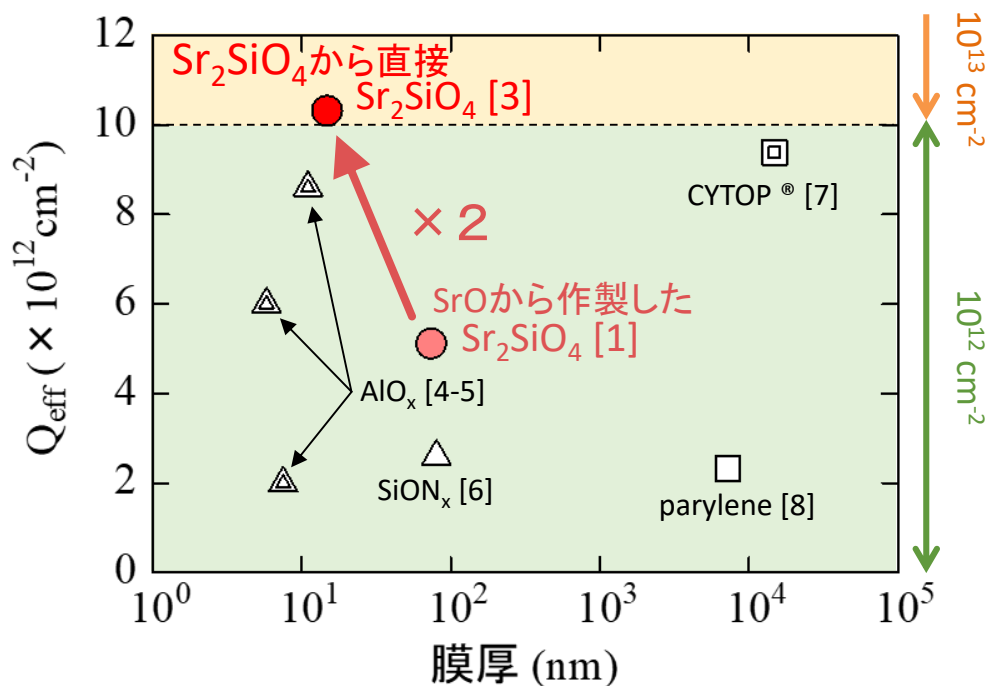


図 5-3 固定電荷密度と膜厚の関係

グラフから分かる様に、 $1.03 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  という値は  $\text{AlO}_x$  や、 $\text{SiON}_x$ 、CYTOP、parylene よりも大きな値で、膜厚も最も薄い  $\text{AlO}_x$  と同程度であり、これらの材料よりも  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  が最も優位な材料であることが言える。

### 5-3-2 固定電荷の起源の考察

この節では、XPS、C-V 測定の結果を考察することで、固定電荷の起源について言及する。

図 5-4(a)に図 5-2 の固定電荷の膜厚依存性について固定電荷が存在した 15nm 以下を拡大してグラフを示す。

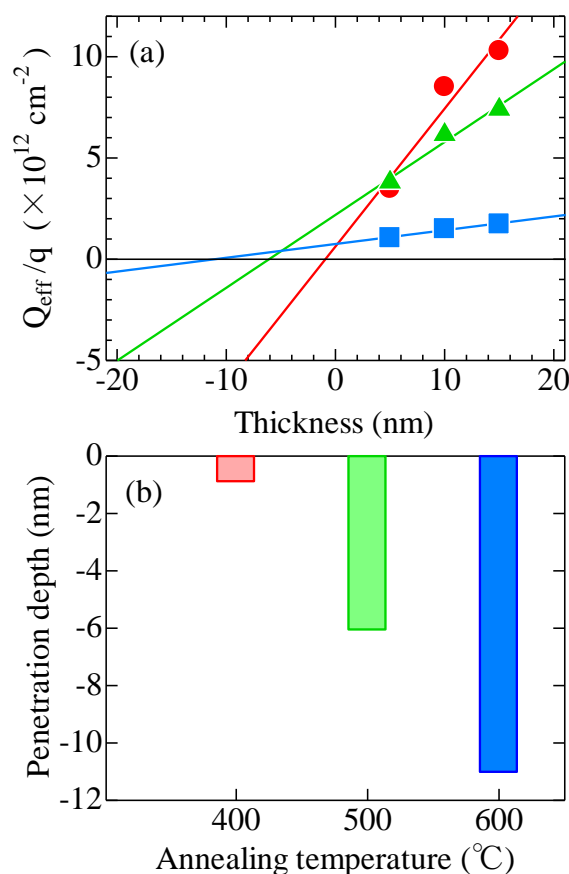


図 5-4 膜厚 15nm 以下の領域の固定電荷の膜厚依存性と基板への侵入長

(a)固定電荷の膜厚依存性 (b)基板侵入長のアニール温度依存性

各アニール温度のプロット点に関して最小二乗法を使って直線を引いた。この直線の膜厚軸(x 軸)との交点を調べてみると、その交点が負側になっている。さらにその交点はアニール温度が増加するにしたがって、さらに負側へシフトしている。この負側の意味は、Si 基板側を意味している事であり、アニール温度が増加するにしたがって  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$  界面

が Si 基板に拡大している事が言える。その侵入長についてまとめたグラフを図 5-4 (b) とする。400℃が最も侵入長が短く、600℃は最も侵入長が長く 400℃の時の約 10 倍にもなっている。

ここで、これらのサンプルの Si2p コアレベルスペクトルの XPS 測定の結果を図 5-5 に示す。

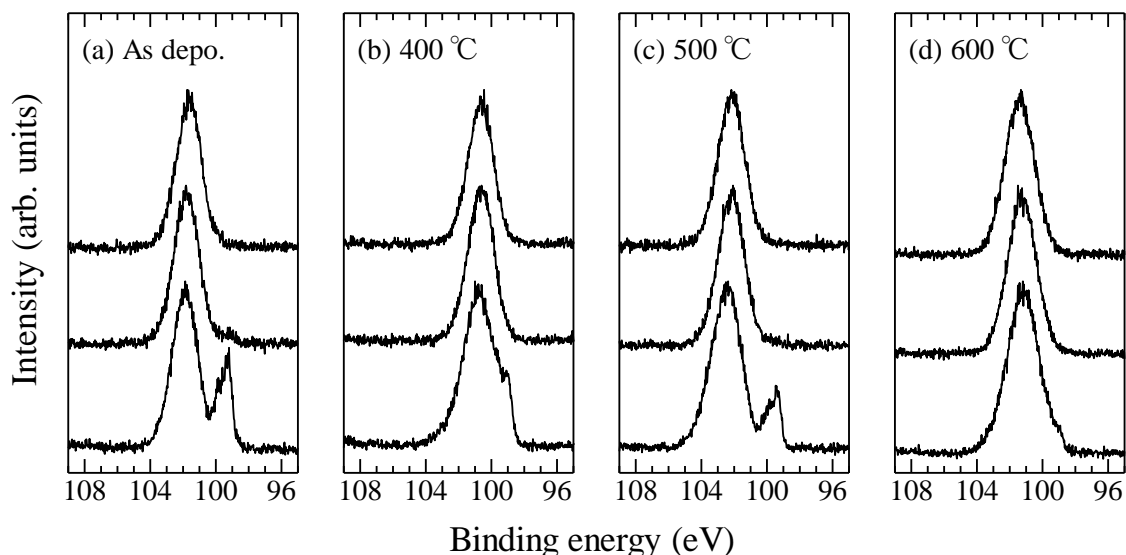


図 5-5 各アニール温度における  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si}$  構造中の Si2p コアレベルスペクトル

(a) As depo.、(b) 400℃、(c) 500℃、(d) 600℃

各グラフともに下から膜厚が 5、10、15nm となっている。ピーク強度はすべて  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  で規格化した。

図 5-5(a)のグラフの膜厚が 5nm のスペクトルには、2 本のピークが見られる。高エネルギー側のブロードなピークは  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜から帰属される Si2p のピーク、低エネルギー側のシャープなピークが Si 基板から帰属される Si2p のピークである。図中のピーク強度はすべて  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  で規格化した。ここで、Si 基板から来る光電子は  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜を通過してくるため、光電子の平均自由行程の関係からその膜厚に対して決まった割合で減少する。そのため、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜厚が厚ければ厚い程、Si 基板から光電子の数は減少する。すなわち、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  のスペクトルと Si 基板のスペクトルの強度比は、その基板上にのっている膜厚に比例するといえる[8]。したがって、図 5-5 中の Si 基板からピーク強度が大きければ、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜厚が薄く、ピーク強度が小さければ膜厚が厚い事を意味している。これを踏まえたうえで図 5-5(a)~(d)の 5nm のピークについて見てみると、アニール温度が上昇するにしたがって Si 基板から来る Si2p コアレベルスペクトルのピーク強度が減少している事が分かる。600℃の試料に至っては As Depo 試料の 10nm とほぼ同じスペクトル形状となっている。すなわち、アニール温度の上昇によって  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜の膜厚が増加していることを示している。ここ

で実際に Si 基板よりも上部に堆積している膜の体積が増加によるものか触診式段差計を使って確認を行った。しかし、Si 基板と膜との段差には変化は見られなかった。よって XPS、触診式段差計、C-V 測定の結果から、Si 基板上に堆積した  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜が Si 基板側に拡大浸食していることが言える。このアニール温度による膜の浸食について模式図で表したものを図 5-6 に示す。

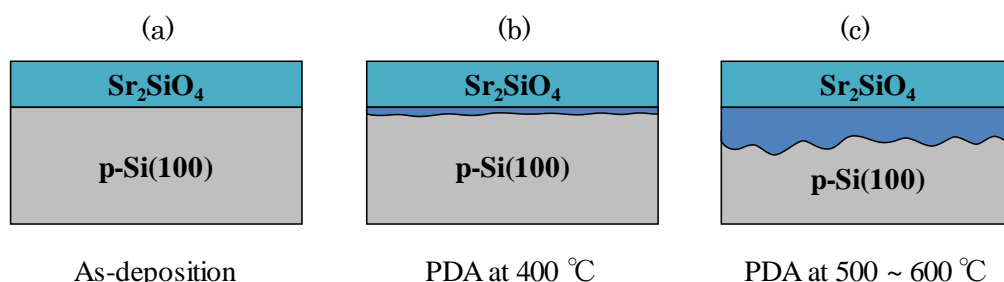


図 5-6 アニールによる  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si sub.}$  界面浸食の模式図

(a) As Depo. (b) 400°C、(c) 500~600°C

これらの結果から、固定電荷の起源について考えてみる。私は固定電荷の起源が high-k/Si-sub. 界面で発生しているダイポール[9]が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si Sub.}$  界面で発生していると考えている。ここで、 $\text{SrO}/\text{SiO}_2$  界面における分子動力学計算によるシミュレーションの報告例について紹介する[10]。この報告の中では、 $\text{SrO}/\text{SiO}_2$  界面において、Sr イオンが濃度拡散によって  $\text{SiO}_2$  側に移動することで Sr イオン(+2)とそのイオンが抜けた空孔(-2)とでダイポールを形成すると述べられている。そして、この移動のドライビングフォースがシリケイト化である事も述べられている。私のこれまでの実験結果においてもダイポール発生によってアニール温度による固定電荷の変化を説明できると考えている。アニール温度上昇によって固定電荷量が減少した理由について2点あると考えている。1つ目が、界面ラフネスの増加である。アニール温度上昇によって、界面での拡散現象が起きやすくなったことでミキシングが活発になり、界面ラフネスが増加した。ダイポールにおいてはモーメントの向きが揃った時に最も大きな力を発揮できる。そのため、界面ラフネスの増加は、ダイポールのモーメントが個々で別々に向く事になるため、全体のモーメント量としては減少してしまい、見かけの固定電荷量の減少につながる。2つ目が、酸素イオンの拡散によるダイポールの発生である。酸素イオンと Sr イオンのイオン半径はそれぞれ、1.45 Å、1.10 Åである[12]。Sr よりも酸素の方が半径が大きいため、拡散もしにくいと考えられる。そのため、400°Cの低温においては Sr イオンが優先的に拡散し、正の固定電荷として働くダイポールを生成する。アニール温度が上昇するにしたがって、酸素イオンの拡散も始まる。酸素イオンの発生するダイポールの向きは Sr のダイポールとは逆向きのダイポールを生成する。これによって、Sr によるダイポールが打ち消されてしまい、見かけの固定電荷量が減少したと考えられる。この現象については、O1s コアレベルの XPS 測定の結果から



も見る事が出来る。図 5-7 に膜厚 5nm 試料の各アニール温度における O1s コアレベルスペクトルを示す。図 5-7 は Si-O-Sr 結合の結合エネルギーを基準とした。

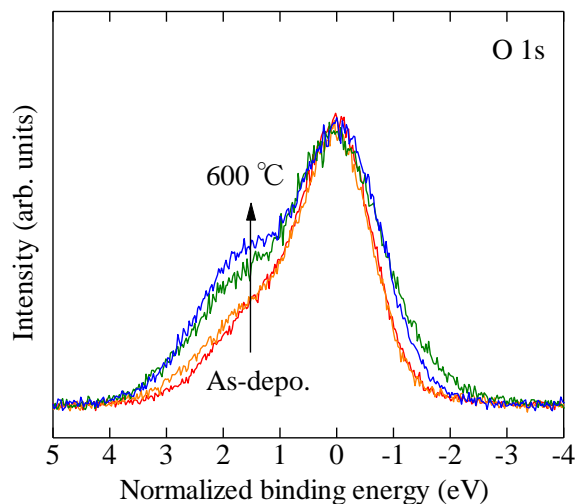


図 5-7 膜厚 5nm 試料の O1s コアレベルスペクトルのアニール温度依存性

O1s のコアレベルスペクトルはこれまで説明した様に、Si-O, Si-O-Sr, Sr-O の 3 つのスペクトルに分離することができ、Si-O 結合が最も結合エネルギーが高く、Sr-O 結合が最も結合エネルギーが低い。これより、図 4-7 のアニール温度上昇に伴ってピーク強度が大きくなっているのは、Si-O 結合のピークである。 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜中ではギブスの自由エネルギー的に Si-O の結合は形成されないため、Si-O 結合が形成されるのは Si 基板界面であると考えられる。すなわち、アニールによって  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4/\text{Si Sub.}$  界面において酸素イオンが移動し、ダイポールを形成しているといえる。

これら XPS、C-V、触診式段差計による  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜の Si 基板側への侵入と固定電荷減少の原因と考えられる 2 点の理由から、私は固定電荷の起源は Sr イオンの濃度拡散によって形成されたダイポールによるものと提案する。

#### 5-4 本章の結論

Si 基板上的  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜を 400°C、6 時間アニール処理する事で、 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  の固定電荷を得ることが出来た。この値は、これまでの固定電荷材料よりも 1 桁大きく、さらに有機系材料よりもはるかに薄い膜厚で実現できた。C-V 測定、XPS 測定の結果から、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜が Si 基板側に拡大している事を確認した。そして、固定電荷の起源が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜から Sr イオンの移動とその移動によって生じた空孔からなるダイポールであることが説明できた。アニール温度上昇による固定電荷の減少は、O イオンの移動によって Sr イオンの移動によるダイポールを補償してしまった事が原因だと突き止めた。今後より大きな固定電荷を目指すためには、O イオンの移動を押える方法が重要となる。

## 参考文献

- [1] S. Taniwaki, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, and Y. Hotta, *J. Vac. Sci. Technol., A* **34**, 061506 (2016)
- [2] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981)
- [3] S. Taniwaki, K. Imanishi, M. Umano, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, and Y. Hotta, *J. Appl. Phys.* **121**, 225302 (2017)
- [4] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042112 (2006)
- [5] J. J. H. Gielis, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.* **104**, 073701 (2008)
- [6] D. Gong, Y.-J. Lee, M. Ju, J. Ko, D. Yang, Y. Lee, G. Choi, S. Kim, J. Yoo, B. Choi, and J. Yi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part1* **50**, 08KE01 (2011)
- [7] Y. Sakane, Y. Suzuki, and N. Kasagi, *J. Micromech. Microeng.* **18**, 104011 (2008)
- [8] His-wen Lo and Yu-Chong Tai, *J. Micromech. Microeng.* **18**, 104006 (2008)
- [9] G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084(1998)
- [10] K. Kita and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 132902 (2009)
- [11] K. Shimura, R. Kunugi, A. Ogura, S. Satho, J. Fei, K. Kita, and T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **55**, 04EB03 (2016)
- [12] 松浦 二郎, 藤原 鎮雄, 長島 弘三, *大学演習 無機化学* 第1版 (1963)

## 第 6 章 結論

本研究は、Sr シリケート薄膜の薄膜電子材料への応用を探索するに当たり、固定電荷膜として適用できると考えた。そして Sr シリケートの固定電荷の起源解明や、薄膜物性の調査、電荷が最大となる条件の探索を行った。

Sr シリケート層の作製には SrO ターゲットを使って PLD 法を用いて SrO を Si 基板上に成膜し、その試料をアニール処理する事で Si 基板からの Si の熱拡散を利用して作製した。得られた膜の元素比は Sr : Si=2 : 1 の  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜であった。C-V 測定より固定電荷の膜厚依存性を調査する事で、電荷密度が高い層と低い層の 2 層に分かれており、その境界が 15nm であることが分かった。XPS より膜中の化学結合について解析すると、Sr-O-Si 結合の割合が高い層と低い層に 2 つに分かれており、その境界が固定電荷と同じ 15nm であることが分かった。この 2 つの測定の結果から、固定電荷の起源が  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜中の Sr-O-Si 結合であることが示唆された。そこで、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜を作製する事で固定電荷の増大が可能だと分かった。

次に、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜を使って固定電荷の増大を図る前に、直接 Si 基板上に  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  を作製した事例が報告されていなかったため、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜の構造やアニール依存性などについて調査した。 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから直接作製した膜の XPS による解析から、成膜直後から元素比が Sr : Si=2 : 1 で Sr-O-Si 結合が主成分の膜が得られた。作製した試料のアニール温度依存性を FT-IR、XRD、AFM を使って調査した。XRD スペクトルの解析からは、アニール温度が上昇するに従い結晶化する事がわかった。ただし、その結晶化が始まる温度は膜厚によって異なり、25nm は 500°C、50nm、75nm は 400°C で結晶化が始まった。FT-IR スペクトルの解析から、成膜直後からシリケート結合が存在していた。アニール温度の上昇でスペクトル形状がシャープに変化する事がわかった。その変化する温度は、アニール膜厚によって異なり、25nm は 500°C から、50nm、75nm は 400°C から変化した。しかし、スペクトルのピーク分離による解析から、その結合量は成膜直後から変化はしていないことから、ピーク形状の変化が膜の結晶化によるものとわかった。AFM と XRD より求めた結晶グレインの大きさから、結晶の成長の方向が面直方向であり、Si 基板上での  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  の結晶成長様式が幾何学的選別作用によって成長する事がわかった。

最後に、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜の固定電荷について評価した。最大固定電荷は、アニール温度が 400°C、アニール時間が 6 時間の条件において  $1.03 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  の大きな固定電荷を得ることが出来た。C-V 測定、XPS 測定の結果を解析する事で、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  膜が Si 基板側に拡大している事がわかり、その拡大量がアニール温度の上昇にしたがって大きくなっていった。そして、SrO/SiO<sub>2</sub> 界面でのシリケート形成により Sr イオンの移動がダイポールを発生させる研究報告から、我々は  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ /Si 基板界面でも同様の現象によって固定電荷の元となるダイポールが発生していると考えた。そして、アニール温度の上昇によって固定電荷の減少は、Sr イオンとは逆向きの O イオンの移動によって、ダイポール全体のモーメントがキャンセル

## 第 6 章 結論

ルされることが原因だといえる。

今後の課題は、電荷を現象させる要因が  $O$  イオンの移動であることが分かったので、その酸素イオンの移動を抑制できる条件の探索が必要となる。

本研究によって、 $Sr$  シリケイト中の固定電荷の起源と、その最大となる条件を明らかにした。 $Sr_2SiO_4$  は現在の固定電荷材料よりも電荷が大きく、薄い膜を実現することができた。 $Si$  との親和性も良いことから、 $Si$  エネルギーデバイスへの応用により、より利用価値が高まっていく物だと確信している。また、我々の研究成果では、電荷膜材料の選択の指標を示すことが出来たと考えている。シリケイト材料の金属イオンの移動が固定電荷の起源であることから、シリケイト形成物質を選択することによって固定電荷が得られるといえる。さらに、イオンの価数の大きい物、 $O$  よりもイオン半径が小さく拡散しやすいものを選択することでも、より大きな固定電荷が得られるといえる。そして、シリケイト材料を使ってより大きな固定電荷を持った材料が得られることを今後に期待したい。

## 研究業績

学術雑誌等に発表した論文、著者

- 1) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, 「Thermal stability and fixed charge states of SrSiO<sub>x</sub> passivation layer on Si substrate」、『Technical Digest PVSEC-23』、4 pages、2013 (査読あり)
- 2) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, 「Investigation of chemical-bonding state and fixed charge state of Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> film on Si(100) substrate」、『Extended Abstract of the 2014 International Conference on SSDM』、2 pages、2014 (査読あり)
- 3) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, 「Investigation of the Correlation Between Chemical Bonding States and Fixed Charge States for Srsilicate Passivation Films on Si(100) Substrates」、『The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Technical Digest』、4 pages、2014 (査読あり)
- 4) S. Taniwaki, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, and S. Satoh, 「Investigation of chemical-bonding state and fixed charge state of Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> film on Si(100) substrate」、『The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Technical Digest』、4 pages、2014 (査読あり)
- 5) S. Taniwaki, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura and S. Satoh, 「Investigation of interface state density and fixed charge of Sr<sub>x</sub>SiO<sub>x+2</sub> on the 2×1 Sr-reconstructed Si substrate」、『Extended Abstract of the 2015 International Conference on SSDM』、2 pages、2015 (査読あり)
- 6) S. Taniwaki, M. Umamo, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, and Y. Hotta, 「Influence of Post Annealing Treatment on Fixed Charge State and Chemical Bonding State of Sr-silicate Film」、『Extended Abstract of the 2016 International Conference on SSDM』、2 pages、2016
- 7) S. Taniwaki, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, and Y. Hotta, 「Correlation between chemical-bonding states and fixed-charge states of Sr-silicate film on Si(100) substrate」、『Journal of Vacuum Science & Technology A 34』、061506、6pages、2016 (査読あり)
- 8) S. Taniwaki, K. Imanishi, M. Umamo, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh, and Y. Hotta, 「Investigation of the static electric field effect of strontium silicate layers on silicon substrates」、『Journal of Applied Physics 121』、225302、6pages、2017 (査読あり)
- 9) S. Taniwaki, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh and Y. Hotta, 「Investigation of the

## 研究業績

effective net charge of strontium silicate layers on silicon substrates at changing annealing condition」、『Extended Abstract of the 2017 International Conference on SSDM』、2 pages、2017

- 10) 谷脇 将太, 新船 幸二, 吉田 晴彦, 佐藤 真一, 堀田 育志、「Si 基板上への  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の作製およびその構造評価」、電子情報通信学会誌 C, 投稿予定

## 国際会議

- 1) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh、「Thermal stability and fixed charge states of  $\text{SrSiO}_x$  passivation layer on Si substrate」、『The 23th International Photovoltaic Science and Engineering Conference』、1-P-51 (2013)、ポスター発表
- 2) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh、「Investigation of chemical-bonding state and fixed charge state of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  film on Si(100) substrate」、『2014 Solid State Devices and Materials』、PS-15-6(2014)、ポスター発表
- 3) S. Taniwaki, Y. Toyoshima, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura, S. Satoh、「Investigation of the Correlation Between Chemical Bonding States and Fixed Charge States for  $\text{Sr}$ silicate Passivation Films on Si(100) Substrates」、『The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion』、2TuPo.4.17(2014)、ポスター発表
- 4) S. Taniwaki, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura and S. Satoh、「Investigation of interface state density and fixed charge of  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  on the  $2\times 1$   $\text{Sr}$ -reconstructed Si substrate」、『2015 Solid State Devices and Materials』、C-7-2(2015)、口頭発表
- 5) S. Taniwaki, M. Umamo, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh, and Y. Hotta、「Influence of Post Annealing Treatment on Fixed Charge State and Chemical Bonding State of  $\text{Sr}$ -silicate Film」、『2016 Solid State Devices and Materials』、PS-8-05(2016)、ポスター発表
- 6) S. Taniwaki, H. Yoshida, K. Arafune, S. Satoh and Y. Hotta、「Investigation of the effective net charge of strontium silicate layers on silicon substrates at changing annealing condition」、『2017 Solid State Devices and Materials』、J-1-06(2017)、口頭発表

## 研究業績

### 国内発表・国内シンポジウム

- 1) 谷脇 将太, 豊島 祐樹, 堀田 育志, 吉田 晴彦, 新船 幸二, 小椋 厚志, 佐藤 真一、  
「 $\text{SrSiO}_x/\text{Si}$  構造の熱安定性と電気特性の評価」、『第 60 回 応用物理学会春季学術講演会』、29p-PA9-10 (2013)、ポスター発表
- 2) 谷脇 将太, 豊島 祐樹, 堀田 育志, 吉田 晴彦, 新船 幸二, 小椋 厚志, 佐藤 真一、  
「 $\text{SrO}/\text{Si}$  構造のアニール処理によって作製した  $\text{SrSiO}_x$  層の化学組成」、『第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会』、19a-A4-4 (2013)、口頭発表
- 3) 谷脇 将太, 豊島 祐樹, 堀田 育志, 吉田 晴彦, 新船 幸二, 小椋 厚志, 佐藤 真一、  
「 $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  層の化学組成と膜中固定電荷の相関」、『第 61 回 応用物理学会春季学術講演会』、20p-E12-8 (2014)、口頭発表
- 4) 谷脇 将太, 今西 啓司, 堀田 育志, 吉田 晴彦, 新船 幸二, 小椋 厚志, 佐藤 真一、「 $\text{SrO}$  終端の  $\text{Si}(100)2\times 1$  再構成基板上に成長した  $\text{Sr}_x\text{SiO}_{x+2}$  薄膜の電気特性」、『第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会』、19p-A25-16 (2014)、口頭発表
- 5) S. Taniwaki, Y. Hotta, H. Yoshida, K. Arafune, A. Ogura and S. Satoh、  
「Investigation of correlation between fixed charge state and chemical-bonding state of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  film on  $\text{Si}(100)$  substrate」、『第 34 回 電子材料シンポジウム』、Th3-27(2015)、ポスター発表
- 6) 谷脇 将太、今西 啓司、馬野 光博、吉田 晴彦、新船 幸二、佐藤 真一、堀田 育志、  
「PLD 法により  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ターゲットから作製した  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の膜中固定電荷のアニール時間依存性」、『第 63 回 応用物理学会春季学術講演会』、21a-H103-4(2016)、口頭発表
- 7) 谷脇 将太、馬野 光博、新船 幸二、吉田 晴彦、佐藤 真一、堀田 育志、「フーリエ変換赤外分光法による  $\text{Si}(100)$  基板上の  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  薄膜の評価」、『第 64 回 応用物理学会春季学術講演会』、14a-213-11(2017)、口頭発表
- 8) 谷脇 将太、吉田 晴彦、新船 幸二、佐藤 真一、堀田 育志、「 $\text{Si}$  基板上のストロンチウムシリケート薄膜の固定電荷の起源」、『第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会』、6p-C23-8(2017)、口頭発表

### 助成金、奨学金

- 1) 平成 27 年度笹川研究助成
- 2) 帝人久村奨学生 (第 63 期)

## 謝辞

最後になりましたが、本研究の遂行に際して、終始親切丁寧に御指導いただきました、堀田育志准教授、佐藤真一特任教授、新船幸二准教授に深く感謝し御礼申し上げます。また、博士論文作成にあたり、貴重なご意見をいただきました、電子物性研究グループの奈良安雄教授、電子デバイス研究グループの清水勝教授、ナノ構造・量子応用研究グループの本多信一教授に深く感謝いたします。本実験の電気物性の結果は、電子物性研究グループの吉田晴彦准教授にご協力いただきました。最後に熱心なご討議をいただきました、ナノ・マイクロ構造科学研究センター・ランダム物質構造解析グループの皆様に心から感謝します。